

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: Mari Ichimura, et al. ATTY. DOCKET NO. 09792909-5829

SERIAL NO. 10/807,984 GROUP ART UNIT: 1774

DATE FILED: March 24, 2004 EXAMINER: Unknown

INVENTION: "ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES,
AMINOSTYRYLNAPHTHALENE COMPOUNDS AND SYNTHESIS
INTERMEDIATES THEREOF, AND PRODUCTION PROCESSES OF
THE SAME"



SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

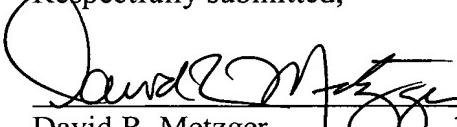
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SIR:

Applicants herewith submit the certified copy(ies) of Japanese Application(s) No(s). P2003-079768 filed March 24, 2003, and P2004-033056 filed February 10, 2004, and claims priority to the March 24, 2003 date.

The Commissioner is authorized to charge any fees which may be due or credit any overpayments to Deposit Account No. 19-3140. A duplicate copy of this sheet is enclosed for that purpose.

Respectfully submitted,

 (Reg. No. 32,919)

David R. Metzger
SONNENSCHEIN NATH & ROSENTHAL
P.O. Box #061080
Wacker Drive Station - Sears Tower
Chicago, Illinois 60606-1080
Telephone 312/876-8000
Customer #26263
Attorneys for Applicants

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that a true copy of the foregoing Submission of Certified Copies of Priority Documents was forwarded to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 via U.S. First Class mail on August 9, 2004.



BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004 年 3 月
Date of Application:

出願番号 - 033056
Application Number:

[ST. 10/C] : 04-033056]

出願人 ノニ一株式会社
Applicant:

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 3月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

【書類名】 特許願
【整理番号】 0400001807
【提出日】 平成16年 2月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/14
C09K 11/06

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
【氏名】 市村 真理

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
【氏名】 石橋 義

【発明者】
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
【氏名】 田村 真一郎

【特許出願人】
【識別番号】 000002185
【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】
【識別番号】 100076059
【弁理士】
【氏名又は名称】 逢坂 宏

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 79768
【出願日】 平成15年 3月24日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001775
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9707812

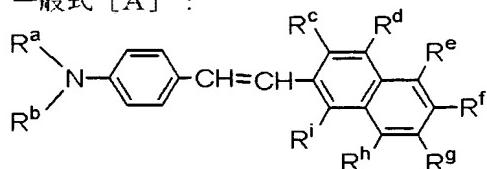
【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

発光領域を有する有機層が陰極と陽極との間に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも一部が、下記一般式[A]で表されるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種を含有していることを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

一般式[A]：



(但し、前記一般式[A]において、

R^a及びR^bは、互いに同一の若しくは異なる、置換基を有していてもよいアリール基であり、

R^c、R^d、R^e、R^g、R^h及びRⁱは、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

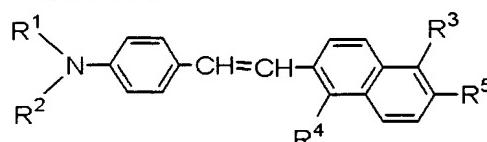
R^fは、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。)

【請求項2】

前記有機層の少なくとも一部が、下記一般式[I]、[II]又は[III]で表されるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種を含有している、請求項1に記載した有機電界発光素子。

【化2】

一般式[I]：

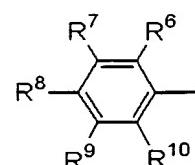


(但し、前記一般式[I]において、

R¹及びR²は、互いに同一の若しくは異なる下記一般式(1)で表わされるフェニル基であり

【化3】

一般式(1)：



(但し、前記一般式(1)において、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成

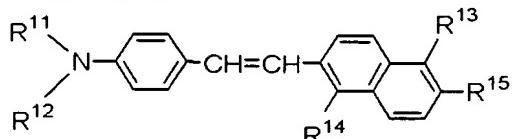
してもよい。）、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。））、

R^3 及び R^4 は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子である。）、

R^5 は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシリ基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。】

【化4】

一般式 [II] :

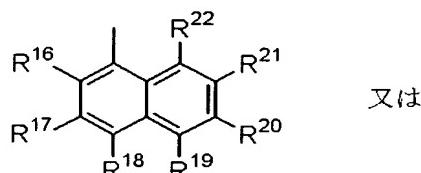


[但し、前記一般式 [II]において、

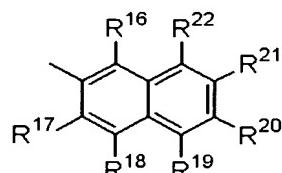
R^{11} 及び R^{12} は、互いに同一の又は異なる下記一般式（2）で表わされるナフチル基であり

【化5】

一般式（2）：



又は



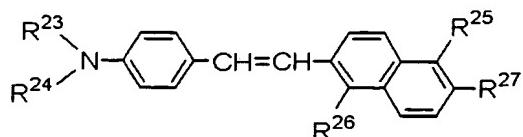
（但し、前記一般式（2）において、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。）、

R^{13} 及び R^{14} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R^{15} は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシリ基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。】

【化6】

一般式 [III] :

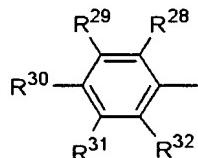


[但し、前記一般式 [III]において、

R^{23} は、下記一般式（3）で表わされるフェニル基であり

【化7】

一般式(3)：

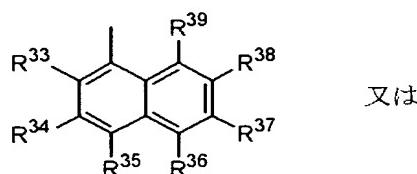


(但し、前記一般式(3)において、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹及びR³²は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

R²⁴は、下記一般式(4)で表わされるナフチル基であり

【化8】

一般式(4)：



(但し、前記一般式(4)において、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸及びR³⁹は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

R²⁵及びR²⁶は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R²⁷は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシリル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【請求項3】

前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも前記電子輸送層が、前記アミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種を含有している、請求項1に記載した有機電界発光素子。

【請求項4】

前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも前記正孔輸送層が、前記アミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種を含有している、請求項1に記載した有機電界発光素子。

【請求項5】

前記有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも発光層が前記アミノスチリルナフタレン化合物の少

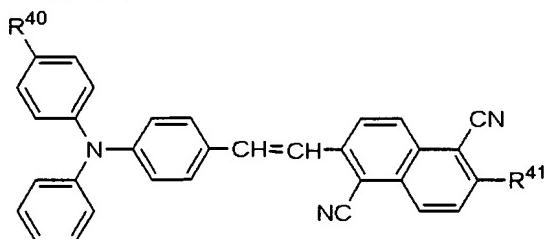
なくとも1種を含有している、請求項1に記載した有機電界発光素子。

【請求項6】

前記アミノスチリルナフタレン化合物が、下記一般式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)又は(17)で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物である、請求項2に記載した有機電界発光素子。

【化9】

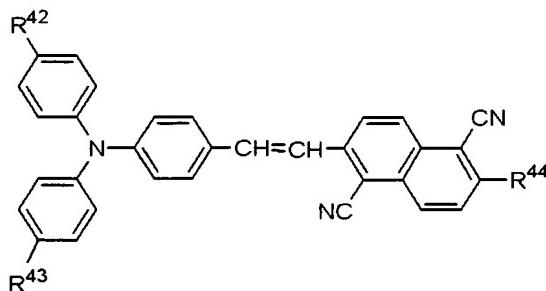
一般式(5)：



(但し、前記一般式(5)において、R⁴⁰は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁴¹は前記R⁵と同じである。)

【化10】

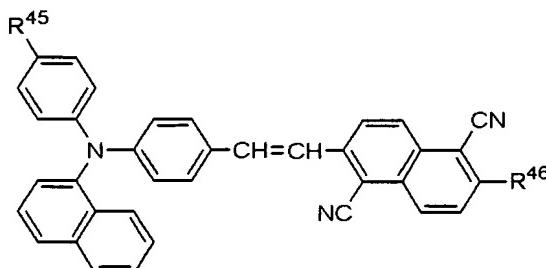
一般式(6)：



(但し、前記一般式(6)において、R⁴²及びR⁴³は、互いに同一の又は異なる基であり、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁴⁴は前記R⁵と同じである。)

【化11】

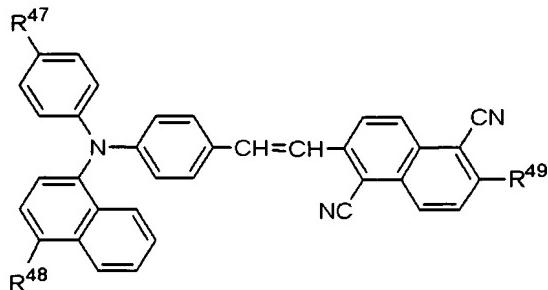
一般式(7)：



(但し、前記一般式(7)において、R⁴⁵は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁴⁶は前記R²⁷と同じである。)

【化12】

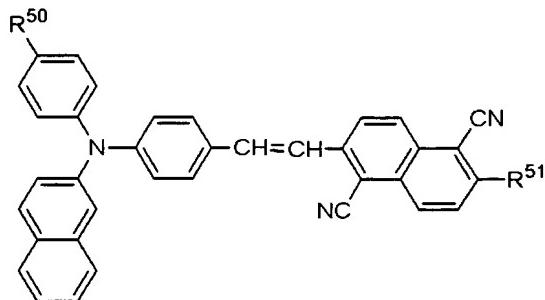
一般式(8)：



(但し、前記一般式(8)において、R⁴⁷及びR⁴⁸は、互いに同一の又は異なる基であつて、それらの1つが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、残りが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁴⁹は前記R²⁷と同じである。)

【化13】

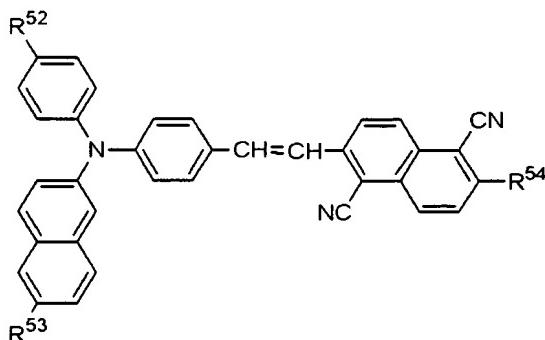
一般式(9)：



(但し、前記一般式(9)において、R⁵⁰は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁵¹は前記R²⁷と同じである。)

【化14】

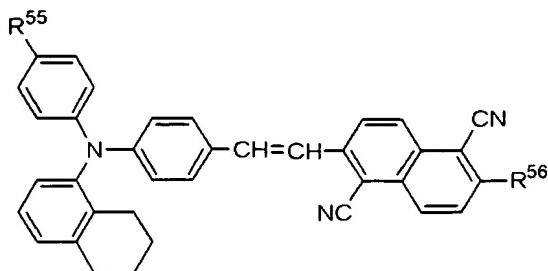
一般式(10)：



(但し、前記一般式(10)において、R⁵²及びR⁵³は、互いに同一の又は異なる基であつて、それらの1つが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、残りが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁵⁴は前記R²⁷と同じである。)

【化15】

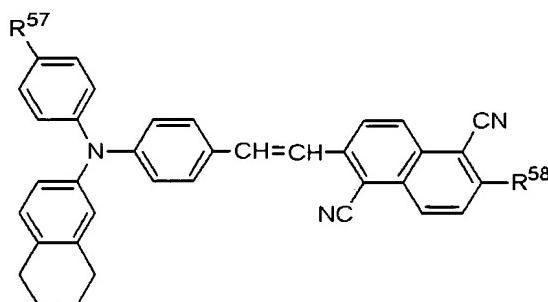
一般式(11)：



(但し、前記一般式(11)において、R⁵⁵は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁵⁶は前記R⁵と同じである。)

【化16】

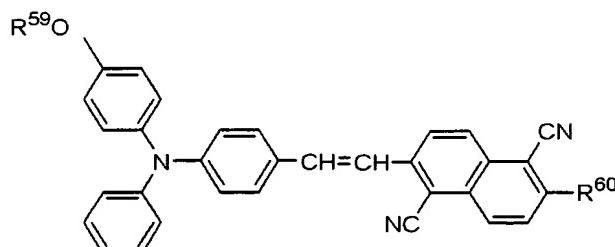
一般式(12)：



(但し、前記一般式(12)において、R⁵⁷は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁵⁸は前記R⁵と同じである。)

【化17】

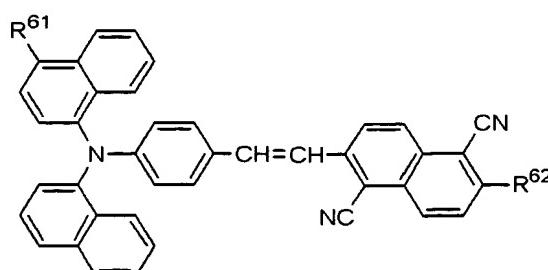
一般式(13)：



(但し、前記一般式(13)において、R⁵⁹は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁶⁰は前記R⁵と同じである。)

【化18】

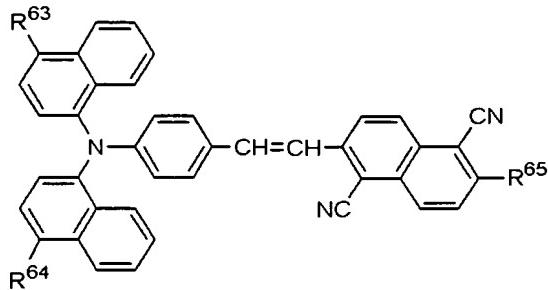
一般式(14)：



(但し、前記一般式(14)において、R⁶¹は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁶²は前記R¹⁵と同じである。)

【化19】

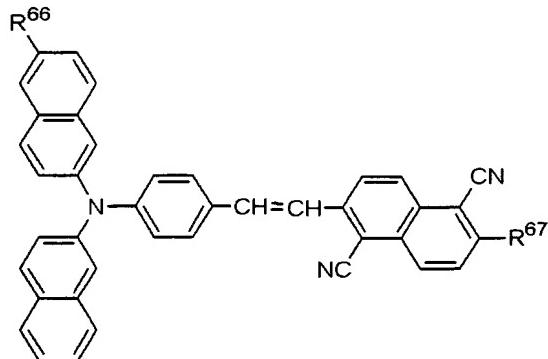
一般式(15)：



(但し、前記一般式(15)において、R⁶³及びR⁶⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、残りが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁶⁵は前記R¹⁵と同じである。)

【化20】

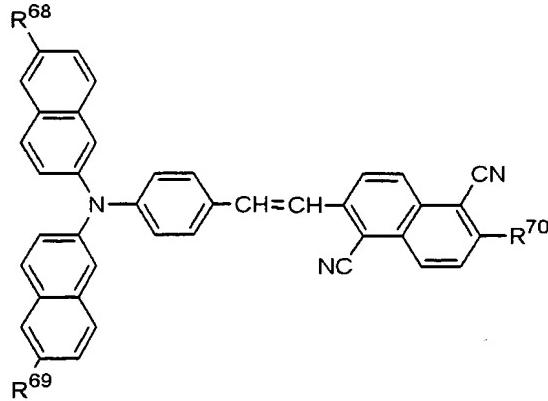
一般式(16)：



(但し、前記一般式(16)において、R⁶⁶は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁶⁷は前記R¹⁵と同じである。)

【化21】

一般式(17)：



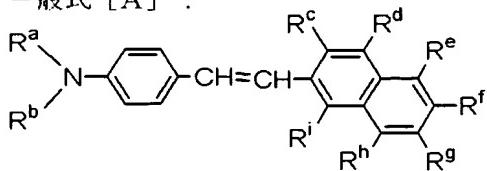
(但し、前記一般式(17)において、R⁶⁸及びR⁶⁹は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、残りが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁷⁰は前記R¹⁵と同じである。)

【請求項7】

下記一般式[A]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物。

【化22】

一般式[A]：



(但し、前記一般式[A]において、

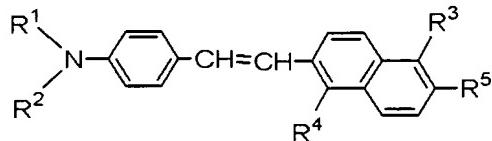
R^a及びR^bは、互いに同一の若しくは異なる、置換基を有していてもよいアリール基であり、R^c、R^d、R^e、R^g、R^h及びRⁱは、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、R^fは、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシリル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。)

【請求項8】

下記一般式[I]、[II]又は[III]で表される、請求項7に記載したアミノスチリルナフタレン化合物。

【化23】

一般式[I]：

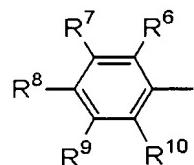


[但し、前記一般式[I]において、

R¹及びR²は、互いに同一の若しくは異なる下記一般式(1)で表わされるフェニル基であり

【化24】

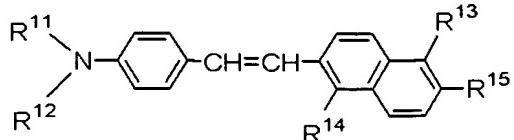
一般式(1)：

(但し、前記一般式(1)において、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。）、R³及びR⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子である。）、

R^5 は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【化25】

一般式 [II] :

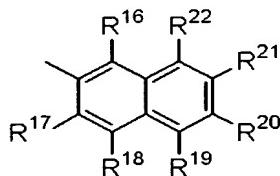
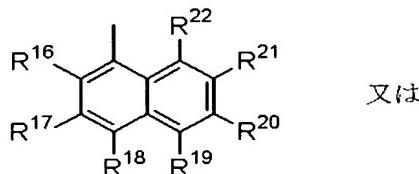


[但し、前記一般式 [II]において、

R^{11} 及び R^{12} は、互いに同一の又は異なる下記一般式 (2) で表わされるナフチル基であり

【化26】

一般式 (2) :



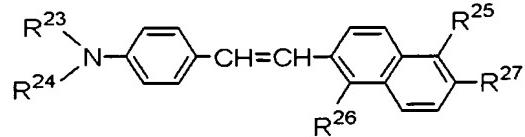
(但し、前記一般式 (2)において、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)

R^{13} 及び R^{14} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R^{15} は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【化27】

一般式 [III] :

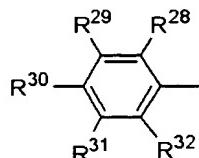


[但し、前記一般式 [III]において、

R^{23} は、下記一般式 (3) で表わされるフェニル基であり

【化28】

一般式（3）：

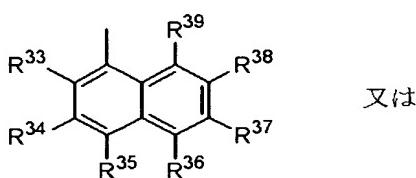


（但し、前記一般式（3）において、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹及びR³²は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。）。

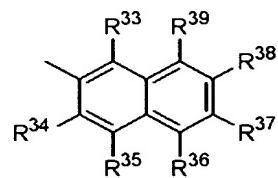
R²⁴は、下記一般式（4）で表わされるナフチル基であり

【化29】

一般式（4）：



又は



（但し、前記一般式（4）において、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸及びR³⁹は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。）。

R²⁵及びR²⁶は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R²⁷は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。】

【請求項9】

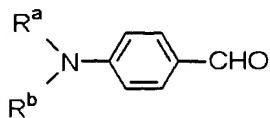
前記アミノスチリルナフタレン化合物が、請求項6に記載した前記一般式（5）、（6）、（7）、（8）、（9）、（10）、（11）、（12）、（13）、（14）、（15）、（16）又は（17）で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物である、請求項8に記載したアミノスチリルナフタレン化合物。

【請求項10】

下記一般式[B]で表わされる4-アミノベンズアルデヒドと；下記一般式[C]で表わされるホスホン酸エステル及び／又は下記一般式[D]で表わされるホスホニウムと；を縮合させることによって、請求項7に記載した前記一般式[A]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物を得る、アミノスチリルナフタレン化合物の製造方法。

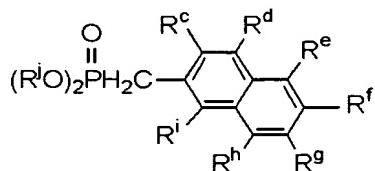
【化30】

一般式 [B] :

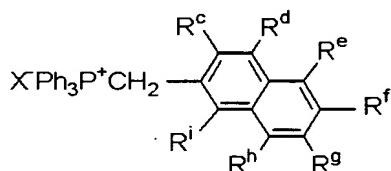
(但し、前記一般式 [B]において、R^a及びR^bはそれぞれ、前記したものと同じである。)

【化31】

一般式 [C] :



一般式 [D] :

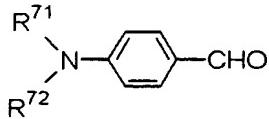
(但し、前記一般式 [C]及び[D]において、R^jは炭化水素基であり、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h及びRⁱはそれぞれ、前記したものと同じであり、Xはハロゲン原子である。)

【請求項11】

下記一般式 [IV] で表わされる4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアルデヒドと；下記一般式 [V] で表わされるホスホン酸エステル及び／又は下記一般式 [VI] で表わされるホスホニウムと；を縮合させることによって、請求項8に記載した前記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物を得る、アミノスチリルナフタレン化合物の製造方法。

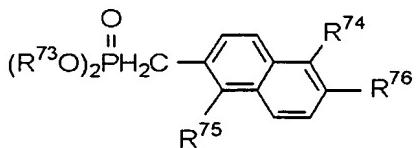
【化32】

一般式 [IV] :

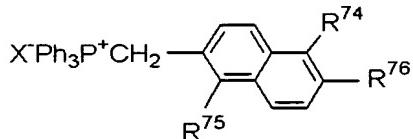
(但し、前記一般式 [IV]において、R⁷¹及びR⁷²はそれぞれ、前記R¹、R²、R¹¹、R¹²、R²³又はR²⁴に相当するアリール基である。)

【化33】

一般式 [V] :



一般式 [VI] :



(但し、前記一般式 [V] 及び [VI] において、R⁷³は炭化水素基であり、R⁷⁴及びR⁷⁵はそれぞれ、前記R³、R⁴、R¹³、R¹⁴、R²⁵又はR²⁶に相当する基であり、R⁷⁶は前記R⁵、R¹⁵又はR²⁷に相当する基であり、Xはハロゲン原子である。)

【請求項12】

前記縮合をウイッティヒー・ホーナー (Wittig-Horner) 反応又はウイッティヒ (Wittig) 反応によって行い、前記ホスホン酸エステル及び／又は前記ホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによってカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記アミノベンズアルデヒドとを縮合させる、請求項10に記載したアミノスチリルナフタレン化合物の製造方法。

【請求項13】

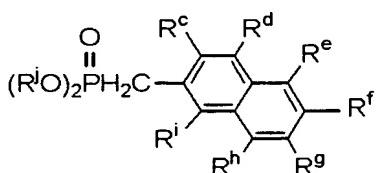
請求項6に記載した前記一般式(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)又は(17)で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物を得る、請求項11に記載したアミノスチリルナフタレン化合物の製造方法。

【請求項14】

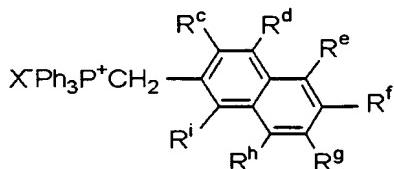
下記一般式[C]又は[D]で表わされる、請求項10に記載したホスホン酸エステル又はホスホニウム。

【化34】

一般式 [C] :



一般式 [D] :



(但し、前記一般式[C]及び[D]において、R^jは炭化水素基であり、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h及びRⁱはそれぞれ、前記したものと同じであり、Xはハロゲン原子である。)

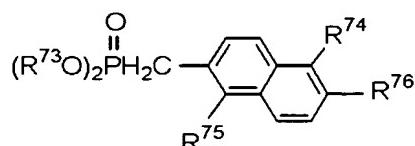
)

【請求項 15】

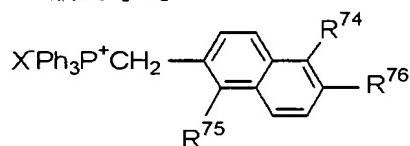
下記一般式 [V] 又は [VI] で表わされる、請求項 11 に記載したホスホン酸エステル又はホスホニウム。

【化3.5】

一般式 [V] :



一般式 [V1] :



(但し、前記一般式 [V] 及び [VI] において、 R^{73} は炭化水素基であり、 R^{74} 及び R^{75} はそれぞれ、前記 R^3 、 R^4 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{25} 又は R^{26} に相当する基であり、 R^{76} は前記 R^5 、 R^{15} 又は R^{27} に相当する基であり、X はハロゲン原子である。)

【請求項 16】

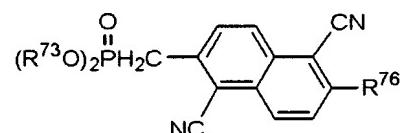
前記R⁷³が炭素数1～4の飽和炭化水素基である、請求項15に記載したホスホン酸エヌテル。

【請求項 17】

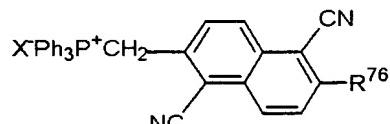
下記一般式(18)及び(19)で表わされる、請求項15に記載したホスホン酸エヌテル又はホスホニウム。

【化3.6】

一般式 (18) :



一般式 (19) :



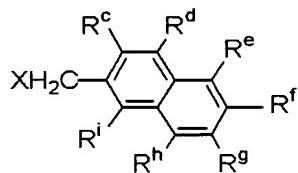
(但し、前記一般式 (18) 及び (19)において、 R^{73} 、 R^{76} 及びXは前記したものと同じである。)

【讀求頂 18】

下記一般式 [E] で表わされるハロゲン化アリール化合物と、下記一般式 [F] で表わされる亜リン酸トリアルキル又はトリフェニルホスフィン (PPh_3) とを反応させることによって、請求項 14 に記載した前記一般式 [C] 又は [D] で表わされるホスホン酸エステル又はホスホニウムを得る、ホスホン酸エステル又はホスホニウムの製造方法。

【化37】

一般式 [E] :



一般式 [F] :

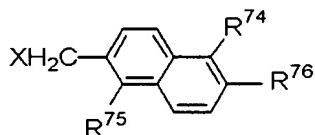
(但し、前記一般式 [E] 及び [F] において、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h、Rⁱ 及び X は前記したものと同じであり、R^j は炭化水素基である。)

【請求項19】

下記一般式 [VII] で表わされるハロゲン化アリール化合物と、下記一般式 [VIII] で表わされる亜リン酸トリアルキル又はトリフェニルホスフィン (PPh₃) とを反応させることによって、請求項15に記載した前記一般式 [V] 又は [VI] で表わされるホスホン酸エステル又はホスホニウムを得る、ホスホン酸エステル又はホスホニウムの製造方法。

【化38】

一般式 [VII] :



一般式 [VIII] :

(但し、前記一般式 [VII] 及び [VIII] において、R⁷⁴、R⁷⁵、R⁷⁶ 及び X は前記したものと同じであり、R⁷³ は炭化水素基である。)

【請求項20】

前記 R⁷³ を炭素数 1 ~ 4 の飽和炭化水素基とする、請求項19に記載したホスホン酸エステルの製造方法。

【請求項21】

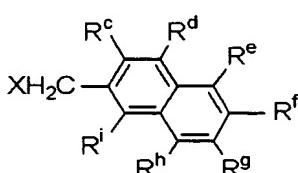
請求項17に記載した前記一般式 (18) 又は (19) で表わされるホスホン酸エステル又はホスホニウムを得る、請求項19に記載したホスホン酸エステル又はホスホニウムの製造方法。

【請求項22】

下記一般式 [E] で表わされるハロゲン化アリール化合物。

【化39】

一般式 [E] :



(但し、前記一般式[E]において、

R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^g 、 R^h 及び R^i は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

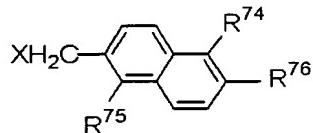
R^f は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、または置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。)

【請求項23】

下記一般式[VII]で表わされる、請求項22に記載したハロゲン化アリール化合物。

【化40】

一般式[VII]：



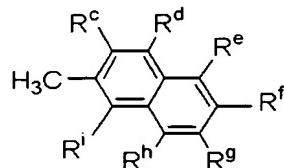
(但し、一般式[VII]において、 R^{74} 及び R^{75} は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、 R^{76} は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基であり、Xはハロゲン原子である。)

【請求項24】

下記一般式[G]で表わされるナフタレン化合物と、一般式[H]で表わされるN-ハロゲン化スクシンイミドとを反応させることによって、請求項22に記載した前記一般式[VII]で表わされるハロゲン化アリール化合物を得る、ハロゲン化アリール化合物の製造方法。

【化41】

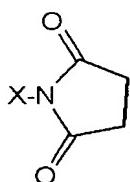
一般式[G]：



(但し、一般式[14]において、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i はそれぞれ、前記したものと同じである。)

【化42】

一般式[H]：



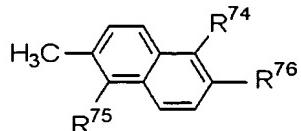
(但し、前記一般式[H]において、Xはハロゲン原子である。)

【請求項25】

前記ナフタレン化合物として、下記一般式 [IX] で表わされるナフタレン化合物を用いることによって、請求項23に記載した前記一般式 [VII] で表わされるハロゲン化アリール化合物を得る、請求項24に記載したハロゲン化アリール化合物の製造方法。

【化43】

一般式 [IX] :



(但し、一般式 [IX]において、R⁷⁴、R⁷⁵及びR⁷⁶はそれぞれ、前記したものと同じである。)

【書類名】明細書

【発明の名称】有機電界発光素子、アミノスチリルナフタレン化合物及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子、特に電子輸送材料、ホール輸送材料又は発光材料として有用なアミノスチリルナフタレン化合物を含有する有機電界発光素子、この有機電界発光素子に用いるアミノスチリルナフタレン化合物及びその合成中間体、並びにこれらの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、自発光であって、応答速度が高速であり、視野角依存性のないフラットパネルディスプレイの一候補として、有機電界発光素子（EL素子）が注目されており、それを構成する有機材料への関心が高まっている。その中でも特に、安定な赤色発光層を形成しうる材料は少なく、こうした材料を見い出すことはフルカラー有機電界発光素子の実現にとって不可欠な課題となっている。

【0003】

アミノスチリル化合物は、電子写真用感光体として例えば、特開平5-105645、特開2001-051433、特開2002-131943、特開2002-116560、特開2002-099103、特開2002-072511、特開2002-040677、特開2002-040676、特開2002-031901、特開2001-337469、特開2001-337649、特開2000-214610などの各公報に示されているが、これらは分子内に電子吸引性基を持たず、したがって有機電界発光素子の赤色発光材料のような用途では使用することが出来ない。

【0004】

有機電界発光素子材料として特開平3-200889、特開平5-194943、特開2002-226722 の各公報に示された材料、白色有機電界発光素子に用いた例として特開平6-207170 等の各公報に示された材料も、同様に赤色発光用ではない。また、特開平5-320632、特開平6-100857、特開平9-268284、特開平11-040359、特開平11-102784、特開平10-245549の各公報には、スチリル基とトリフェニルアミノ基を組み合わせた材料が提案されているが、これらも赤色発光用には使用し得ない。

【0005】

有機電界発光素子の赤色発光材料としてのアミノスチリル化合物として、Inorganic and Organic Electroluminescence '96 Berlin, p.101, 1996, Journal of the Korean Chemical Society (1999), 43(3), 315-320, Bulletin of the Korean Chemical Society (2001), 22(2), 228-230, Journal of the Korean Chemical Society (1999), 43(3), 315-320 に示されたアミノスチリル化合物をはじめとして、特開2000-230132、特開2002-22672、特開2001-2883772、特開2001-106657、特開2001-106658の各公報に示されたものがある。また、その使用例が、特開平11-329730、特開平11-329731、特開2000-012225、特開2000-012228、特開2000-012227、特開2000-012226、特開2001-305754、特開2000-136168、の各公報に報告されている。これら材料は、特開2002-134276、特開2001-291591、特開2001-307884、特開2001-307885の各公報に述べられているように、積極的に混合して用いてもよい。

【0006】

以上に示した材料の分子構造としては、分子長軸に対して対称的な構造を有するものが多いが、発光極大を最適な波長にするため、或いは真空蒸着によって作製することの多い有機電界素子においては蒸着性を向上させるため、特開2002-226722、特開2001-288377、特開2001-110570（特許文献1）、特開2001-110571、特開2000-173773の各公報に示されるように、非対称な構造が有効となる場合がある。

【0007】

一方、このような非対称な構造は、高分子の構成ユニットとしても有効であることが特

開2002-208488に示されている。また、Sience (1998), 281(11), 1653、WO2001-096409、NATO Science Series, 3: High Technology (2000), 79(Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics), 53-65、Journal of Chemical Physics (2000), 113(10), 3951-3959、Journal of Physical Chemistry A (2001), 105(51), 11488-11495、Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) (1998), 39(2), 1116、Materials Research Society Symposium Proceedings (1998), 488(Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid-State Materials IV), 217-226 に示されるように、多光子吸収材料としての用途も有望と考えられる。

【0008】

安定した高輝度の赤色発光素子の開発は難しく、現在までに報告されているものにトリス(8-キノリナート)アルミニウム(以下、Alq₃と略記する。)に4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピラン(以下、DCMと略記する。)をドープした赤色発光の例(Chem. Funct. Dyes, Proc. Int. Symp., 2nd P. 536(1993))があり、またDCMの高い結晶性を改善した例としてMacromol. Symp., (1997), 125, 49 に示された4-ジシアノメチレン-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-2-(t-ブチル)-4H-ピラン(以下、DCJTBと略記する。)があるが、寿命等の信頼性がディスプレイ材料として満足のいくものではない。

【0009】

【特許文献1】特開2001-110570(第4頁右欄40行目～第5頁右欄下から4行目、第7頁右欄30行目～第8頁左欄17行目、図1～図8)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

有機電界発光素子の開発において発光材料の選択は、素子の信頼性を確保する上で最重要の課題である。特許文献1に示されたアミノスチリルナフタレン化合物は、色純度に優れるとともに蛍光量子収率が高く、かつ安定なアモルファス薄膜を形成しうるものであるが、さらに高輝度で安定かつ色純度の高い特に赤色発光素子の実現が望まれているのが現状である。

【0011】

本発明の目的は、高い蛍光量子収率で特に赤色発光を呈するアミノスチリルナフタレン化合物の蛍光波長を改善した化合物を用いて、最適な波長で高輝度かつ安定な特に赤色発光を呈する有機電界発光素子、及びこの有機電界発光素子に用いるアミノスチリルナフタレン化合物とその合成中間体、並びにこれらの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

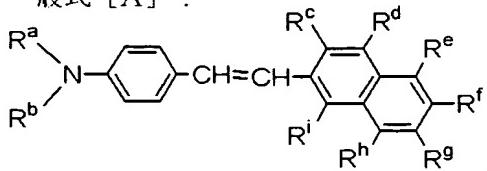
本発明は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のスチリル化合物を用い、特にこれに効率良くエネルギーを伝達することが可能な材料を組み合せて発光層を構成した有機電界発光素子を作製すれば、さらに高輝度、高信頼性の特に赤色発光素子を提供することができるを見い出し、本発明に到達したものである。

【0013】

即ち、本発明は、発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられ、電流の注入によって発光する有機物質を構成要素として含む有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも一部が、下記一般式[A]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種を含有していることを特徴とする有機電界発光素子、及びこのアミノスチリルナフタレン化合物に係るものである。

【化1】

一般式 [A] :



(但し、前記一般式 [A]において、

 R^a 及び R^b は、互いに同一の若しくは異なる、置換基を有していてもよいアリール基であり、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^g 、 R^h 及び R^i は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、 R^f は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシリル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。)

【発明の効果】

【0014】

本発明の有機電界発光素子によれば、上記一般式 [A] で表わされる特定の構造からなるアミノスチリルナフタレン化合物は、その特定の構造の故に、特に赤色発光に優れると共に、ナフタレン基におけるシアノ基等の電子吸引性基による電子輸送能と、アミノスチリル基による正孔輸送能とを有し、しかも、特に上記した置換基 R^f （メチル基、t-ブチル基等）の存在によって、蒸着等の成膜性及び耐久性にとって有利なアモルファス性を示す材料であり、これを用いることによって、最適な波長で高輝度かつ安定な特に赤色発光を呈する有機電界発光素子を提供することができる。

【0015】

また、本発明の上記アミノスチリルナフタレン化合物は、蛍光波長が比較的短い色度の良い赤色発光等を示す有機発光材料として有効に利用することができ、しかも、特に上記した置換基 R^f （メチル基、t-ブチル基等）の存在によって、分子量が比較的小さくして、蒸着時等の熱的負荷を低減できる化合物であり、電気的、熱的、或いは化学的な安定性に優れている上、非晶質でガラス状態を容易に形成し得るので、蒸着等も行うことができる。また、本発明の化合物を用いた有機電界発光素子では、発光波長が比較的短波長の赤色発光を生じることができるために、国際公開No. WO 01/39554に示された共振器構造を作製したときに色純度の向上した共振光を取り出す上でも有利である。

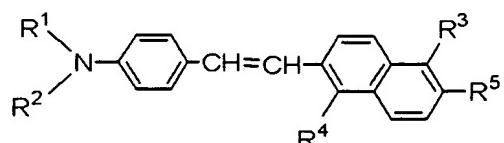
【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の上記一般式 [A] のアミノスチリルナフタレン化合物は、下記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種であるのがよい。

【化2】

一般式 [I] :



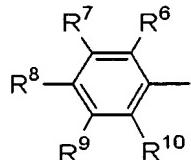
[但し、前記一般式 [I]において、

 R^1 、 R^2 は、互いに同一の若しくは異なる下記一般式 (1) で表わされるフェニル基で

あり

【化3】

一般式（1）：



(但し、前記一般式（1）において、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はF、C1等の（以下、同様）ハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

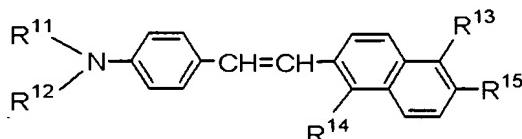
R³及びR⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子である。)

R⁵は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アリル基等の置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基；シクロヘキシル基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の置換基を有してもよいアリール基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロボキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等の置換基を有してもよいアルコキシル基；シクロヘキシルオキシ基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基；又はフェノキシ基、ナフトキシ基、アントロキシ基等の置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【0017】

【化4】

一般式 [II]：

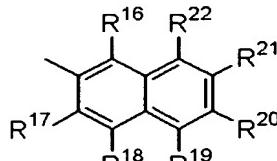
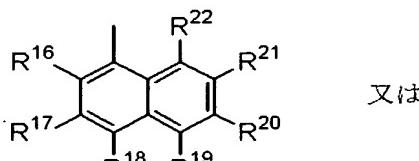


[但し、前記一般式 [II] において、

R¹¹及びR¹²は、互いに同一の又は異なる下記一般式（2）で表わされるナフチル基であり

【化5】

一般式（2）：



(但し、前記一般式（2）において、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹及びR²²は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上

の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

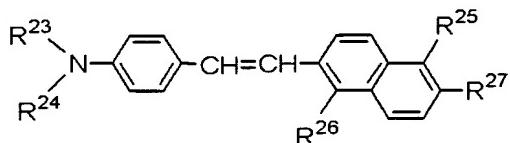
R¹³及びR¹⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R¹⁵は、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アリル基等の置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基；シクロヘキシル基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の置換基を有してもよいアリール基；メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、i-ブロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等の置換基を有してもよいアルコキシル基；シクロヘキシルオキシ基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基；又はフェノキシ基、ナフトキシ基、アントロキシ基等の置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。】

【0018】

【化6】

一般式 [III] :

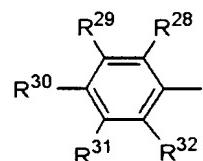


[但し、前記一般式 [III] において、

R²³は、下記一般式 (3) で表わされるフェニル基であり

【化7】

一般式 (3) :



(但し、前記一般式 (3) において、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹及びR³²は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基（隣接する炭化水素基同士が共同して環を形成してもよい。）、炭素数1以上の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。)、

R²⁴は、下記一般式 (4) で表わされるナフチル基であり

【化8】

一般式（4）：



（但し、前記一般式（4）において、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸及びR³⁹は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの少なくとも1つが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素オキシ基、炭素数1以上の飽和又は不飽和の炭化水素アミノ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、又はハロゲン原子である。）

R²⁵及びR²⁶は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、

R²⁷は、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アリル基等の置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基；シクロヘキシル基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素基；フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等の置換基を有してもよいアリール基；メトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、i-ブロボキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基等の置換基を有してもよいアルコキシル基；シクロヘキシルオキシ基等の置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基；又はフェノキシ基、ナフトキシ基、アントロキシ基等の置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。]

【0019】

上記一般式[I]、[II]又は[III]で表わされる特定の構造からなるアミノスチリルナフタレン化合物は、その特定の構造の故に、特に赤色発光に優れると共に、ナフタレン基におけるシアノ基等の電子吸引性基による電子輸送能と、アミノスチリル基による正孔輸送能とを有し、しかも蒸着等の成膜性及び耐久性にとって有利なアモルファス性を示す材料であり、これを用いることによって、最適な波長で高輝度かつ安定な特に赤色発光を呈する有機電界発光素子を提供することができる。

【0020】

本発明の有機電界発光素子においては、前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも前記電子輸送層が、前記一般式[A]、特に前記一般式[I]、[II]又は[III]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種を含有しているのがよい。

【0021】

また、前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも前記正孔輸送層が、前記一般式[A]、特に前記一般式[I]、[II]又は[III]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種を含有しているのもよい。

【0022】

また、前記有機層が、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが積層された有機積層構造をなしており、前記有機層のうちの少なくとも発光層が、前記一般式[A]、特に前記一般式[I]、[II]又は[III]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種を含有しているのもよい。

【0023】

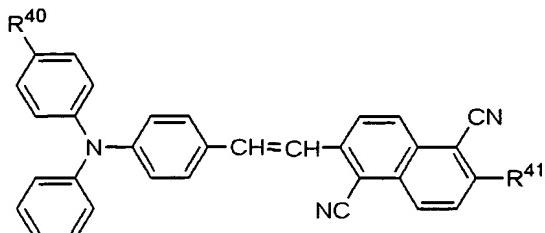
また、前記アミノスチリルナフタレン化合物が、下記一般式(5)、(6)、(7)、

(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)又は(17)で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物であるのがよい。

【0024】

【化9】

一般式(5)：

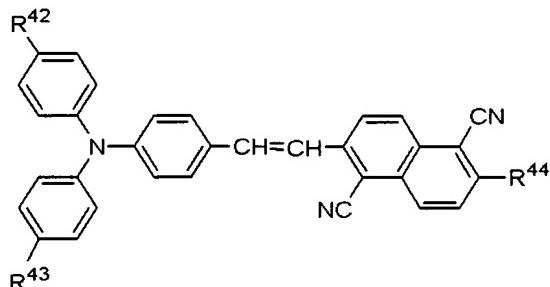


(但し、前記一般式(5)において、R⁴⁰は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁴¹は前記R⁵と同じである。)

【0025】

【化10】

一般式(6)：

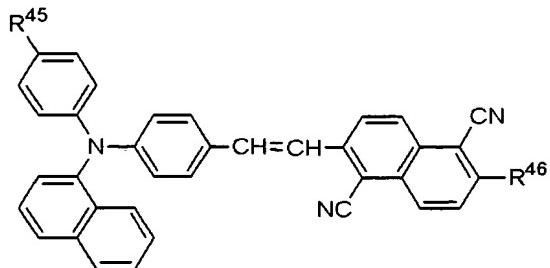


(但し、前記一般式(6)において、R⁴²及びR⁴³は、互いに同一の又は異なる基であり、それらの1つが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、残りが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁴⁴は前記R⁵と同じである。)

【0026】

【化11】

一般式(7)：

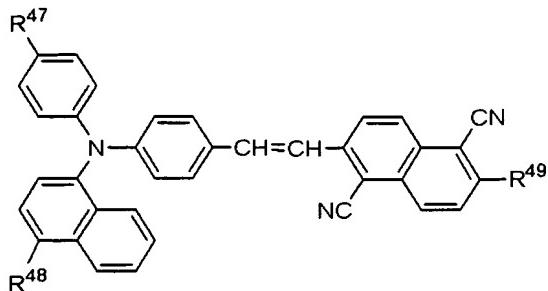


(但し、前記一般式(7)において、R⁴⁵は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁴⁶は前記R²⁷と同じである。)

【0027】

【化12】

一般式(8)：

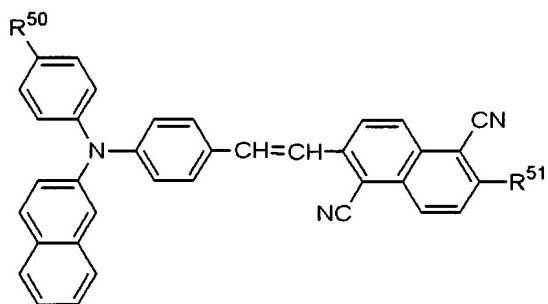


(但し、前記一般式(8)において、R⁴⁷及びR⁴⁸は、互いに同一の又は異なる基であつて、それらの1つが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、残りが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁴⁹は前記R²⁷と同じである。)

【0028】

【化13】

一般式(9)：

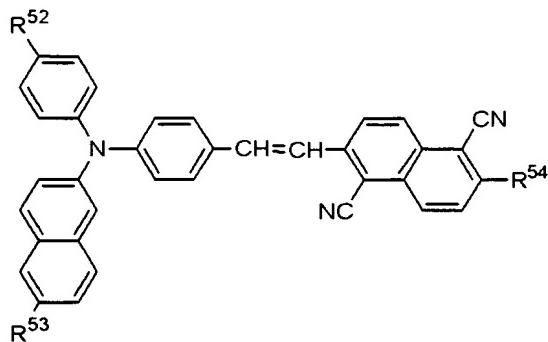


(但し、前記一般式(9)において、R⁵⁰は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁵¹は前記R²⁷と同じである。)

【0029】

【化14】

一般式(10)：

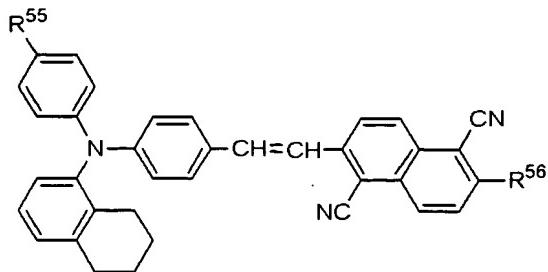


(但し、前記一般式(10)において、R⁵²及びR⁵³は、互いに同一の又は異なる基であつて、それらの1つが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、残りが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁵⁴は前記R²⁷と同じである。)

【0030】

【化15】

一般式(11)：

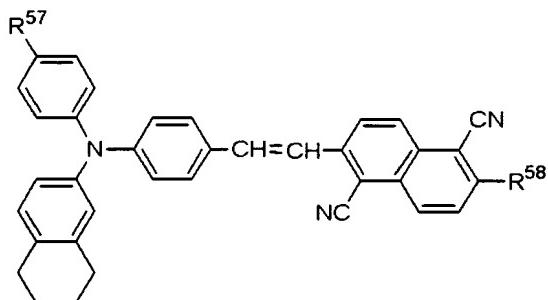


(但し、前記一般式(11)において、R⁵⁵は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁵⁶は前記R⁵と同じである。)

【0031】

【化16】

一般式(12)：

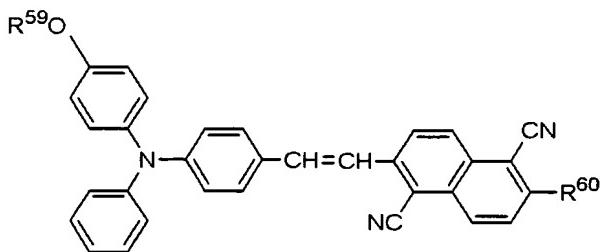


(但し、前記一般式(12)において、R⁵⁷は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁵⁸は前記R⁵と同じである。)

【0032】

【化17】

一般式(13)：

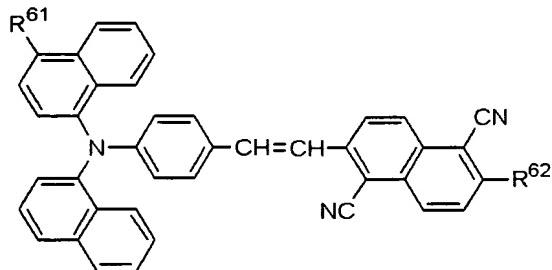


(但し、前記一般式(13)において、R⁵⁹は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁶⁰は前記R⁵と同じである。)

【0033】

【化18】

一般式(14)：

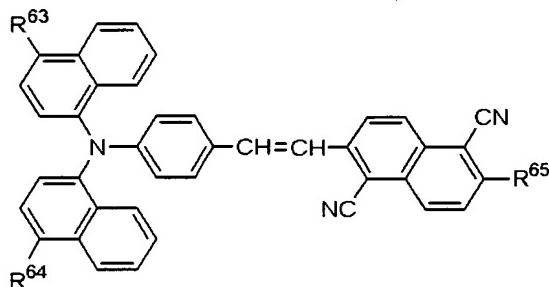


(但し、前記一般式(14)において、R⁶¹は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁶²は前記R¹⁵と同じである。)

【0034】

【化19】

一般式(15)：

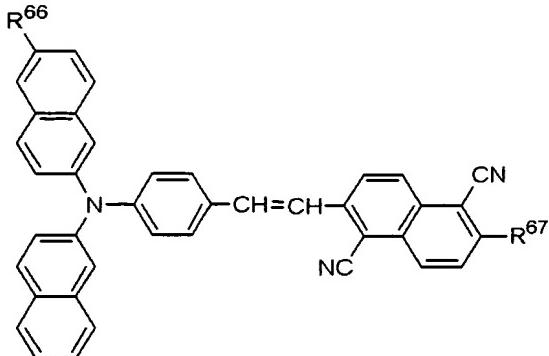


(但し、前記一般式(15)において、R⁶³及びR⁶⁴は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、残りが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁶⁵は前記R¹⁵と同じである。)

【0035】

【化20】

一般式(16)：

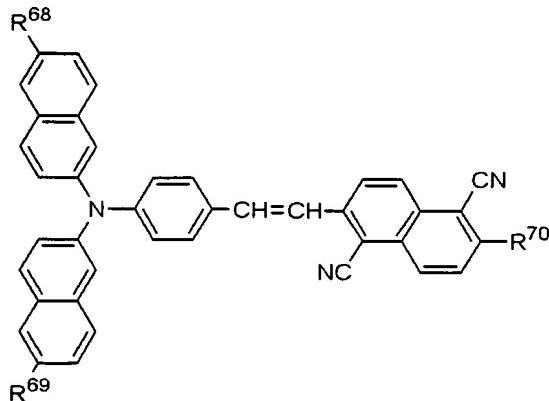


(但し、前記一般式(16)において、R⁶⁶は、炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁶⁷は前記R¹⁵と同じである。)

【0036】

【化21】

一般式(17)：



(但し、前記一般式(17)において、R⁶⁸及びR⁶⁹は、互いに同一の又は異なる基であって、それらの1つが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、残りが炭素数1～6の飽和又は不飽和のアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基であり、R⁷⁰は前記R¹⁵と同じである。)

【0037】

本発明はまた、前記一般式[A、]特には前記一般式[I]、[II]又は[III]で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物も提供するものである。

【0038】

この本発明の化合物は、蛍光波長が比較的短い色度の良い赤色発光を示す有機発光材料として有効に利用することができ、また、置換基R^f（特にはR⁵、R¹⁵、R²⁷）の存在によって、分子量が比較的小さくて、蒸着時等の熱的負荷を低減できる化合物であり、電気的、熱的、或いは化学的な安定性に優れている上、非晶質でガラス状態を容易に形成し得るので、蒸着等も行うことができる。また、本発明の化合物を用いた有機電界発光素子では、発光波長が比較的短波長の赤色発光を生じることができるので、国際公開No. WO 01/39554に示された共振器構造を作製したときに色純度の向上した共振光を取り出す上でも有利である。これは、基R^c、R^d、R^e、R^g、R^h、Rⁱがシアノ基等の電子吸引性基であるときに実現可能であるが、これらの基がすべて水素原子であってもよく、この場合は赤色発光以外の例えれば緑色発光が得られる。

【0039】

本発明の化合物は、前記一般式(5)～(17)で表わされるものが好ましい。

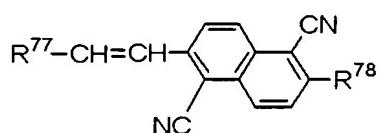
【0040】

この化合物を下記一般式[I']で表わした場合、その例示化合物を下記の表1～表24に示す。

【0041】

【化22】

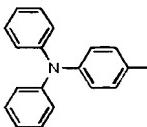
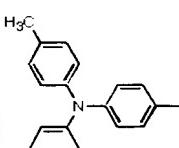
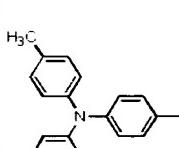
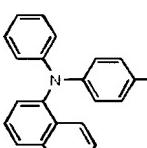
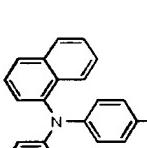
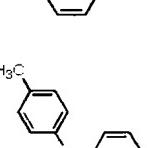
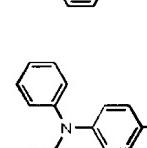
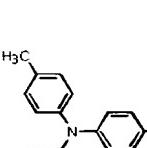
一般式[I']：



(但し、前記一般式[IV]において、R⁷⁷及びR⁷⁸は下記表に示すものであり、R⁷⁷とR⁷⁸の各種の組み合せを示す。)

【0042】

【表1】

	R^{78}						
	$-CH_3$	$-C_2H_5$	$-n-C_3H_7$	$-i-C_3H_7$	$-n-C_4H_9$	$-i-C_4H_9$	$-t-C_4H_9$
	(20)-1	(20)-19	(20)-37	(20)-55	(20)-73	(20)-91	(20)-109
	(20)-2	(20)-20	(20)-38	(20)-56	(20)-74	(20)-92	(20)-110
	(20)-3	(20)-21	(20)-39	(20)-57	(20)-75	(20)-93	(20)-111
	(20)-4	(20)-22	(20)-40	(20)-58	(20)-76	(20)-94	(20)-112
	(20)-5	(20)-23	(20)-41	(20)-59	(20)-77	(20)-95	(20)-113
	(20)-6	(20)-24	(20)-42	(20)-60	(20)-78	(20)-96	(20)-114
	(20)-7	(20)-25	(20)-43	(20)-61	(20)-79	(20)-97	(20)-115
	(20)-8	(20)-26	(20)-44	(20)-62	(20)-80	(20)-98	(20)-116

【0043】

【表2】

	R^{78}						
	$-CH_3$	$-C_2H_5$	$-n-C_3H_7$	$-i-C_3H_7$	$-n-C_4H_9$	$-i-C_4H_9$	$-t-C_4H_9$
	(20)-9	(20)-27	(20)-45	(20)-63	(20)-81	(20)-99	(20)-117
	(20)-10	(20)-28	(20)-46	(20)-64	(20)-82	(20)-100	(20)-118
	(20)-11	(20)-29	(20)-47	(20)-65	(20)-83	(20)-101	(20)-119
	(20)-12	(20)-30	(20)-48	(20)-66	(20)-84	(20)-102	(20)-120
	(20)-13	(20)-31	(20)-49	(20)-67	(20)-85	(20)-103	(20)-121
	(20)-14	(20)-32	(20)-50	(20)-68	(20)-86	(20)-104	(20)-122
	(20)-15	(20)-33	(20)-51	(20)-69	(20)-87	(20)-105	(20)-123

【0044】
【表3】

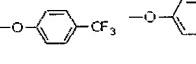
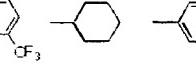
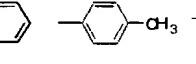
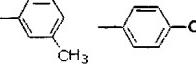
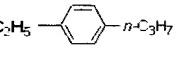
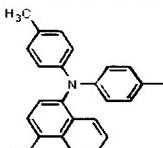
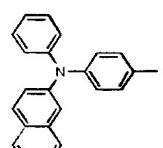
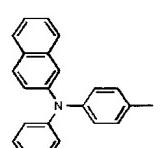
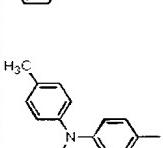
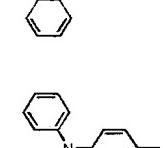
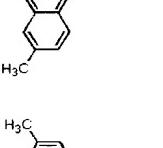
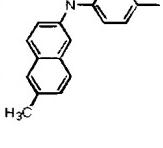
	R^{78}							
	$-CH_3$	$-C_2H_5$	$-n-C_3H_7$	$-i-C_3H_7$	$-n-C_4H_9$	$-i-C_4H_9$	$-t-C_4H_9$	
R^{77}		(20)-16	(20)-34	(20)-52	(20)-70	(20)-88	(20)-106	(20)-124
		(20)-17	(20)-35	(20)-53	(20)-71	(20)-89	(20)-107	(20)-125
		(20)-18	(20)-36	(20)-54	(20)-72	(20)-90	(20)-108	(20)-126

【0045】
【表4】

	R^{78}
	(21)-1 (21)-19 (21)-37 (21)-55 (21)-73 (21)-91 (21)-109 (21)-127
	(21)-2 (21)-20 (21)-38 (21)-56 (21)-74 (21)-92 (21)-110 (21)-128
	(21)-3 (21)-21 (21)-39 (21)-57 (21)-75 (21)-93 (21)-111 (21)-129
	(21)-4 (21)-22 (21)-40 (21)-58 (21)-76 (21)-94 (21)-112 (21)-130
	(21)-5 (21)-23 (21)-41 (21)-59 (21)-77 (21)-95 (21)-113 (21)-131
	(21)-6 (21)-24 (21)-42 (21)-60 (21)-78 (21)-96 (21)-114 (21)-132
	(21)-7 (21)-25 (21)-43 (21)-61 (21)-79 (21)-97 (21)-115 (21)-133

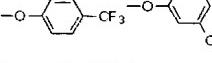
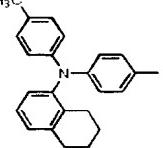
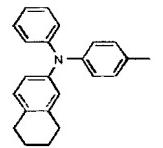
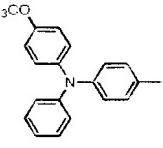
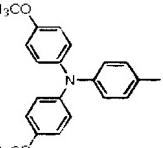
【0046】

【表5】

	R^{78}
	     
R^{77}	 (21)-8 (21)-26 (21)-44 (21)-62 (21)-80 (21)-98 (21)-116 (21)-134  (21)-9 (21)-27 (21)-45 (21)-63 (21)-81 (21)-99 (21)-117 (21)-135  (21)-10 (21)-28 (21)-46 (21)-64 (21)-82 (21)-100 (21)-118 (21)-136  (21)-11 (21)-29 (21)-47 (21)-65 (21)-83 (21)-101 (21)-119 (21)-137  (21)-12 (21)-30 (21)-48 (21)-66 (21)-84 (21)-102 (21)-120 (21)-138  (21)-13 (21)-31 (21)-49 (21)-67 (21)-85 (21)-103 (21)-121 (21)-139  (21)-14 (21)-32 (21)-50 (21)-68 (21)-86 (21)-104 (21)-122 (21)-140

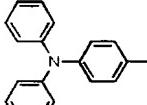
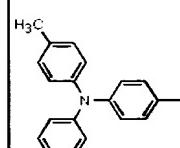
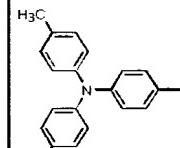
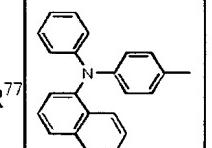
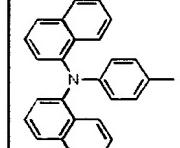
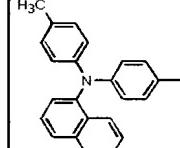
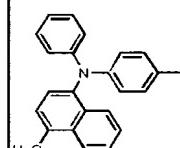
【0047】

【表6】

	R^{78}
	-O-  -O-
	
	
	
	
	
	
R^{77}	
	(21)-15 (21)-33 (21)-51 (21)-69 (21)-87 (21)-105 (21)-123 (21)-141
	(21)-16 (21)-34 (21)-52 (21)-70 (21)-88 (21)-106 (21)-124 (21)-142
	(21)-17 (21)-35 (21)-53 (21)-71 (21)-89 (21)-107 (21)-125 (21)-143
	(21)-18 (21)-36 (21)-54 (21)-72 (21)-90 (21)-108 (21)-126 (21)-144

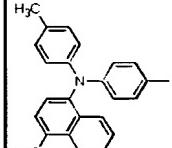
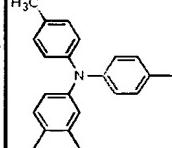
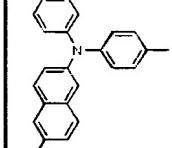
【0048】

【表7】

	R^{78}
R^{77}	-  -iC ₃ H ₇
	-  -nC ₄ H ₉
	-  -iC ₄ H ₉
	-  -tC ₄ H ₉
	-  -CF ₃
	-  -CF ₃
	- 
	- 
	(22)-1 (22)-19 (22)-37 (22)-55 (22)-73 (22)-91 (22)-109 (22)-127
	(22)-2 (22)-20 (22)-38 (22)-56 (22)-74 (22)-92 (22)-110 (22)-128
	(22)-3 (22)-21 (22)-39 (22)-57 (22)-75 (22)-93 (22)-111 (22)-129
	(22)-4 (22)-22 (22)-40 (22)-58 (22)-76 (22)-94 (22)-112 (22)-130
	(22)-5 (22)-23 (22)-41 (22)-59 (22)-77 (22)-95 (22)-113 (22)-131
	(22)-6 (22)-24 (22)-42 (22)-60 (22)-78 (22)-96 (22)-114 (22)-132
	(22)-7 (22)-25 (22)-43 (22)-61 (22)-79 (22)-97 (22)-115 (22)-133

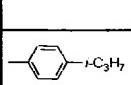
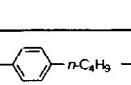
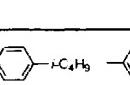
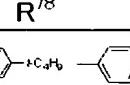
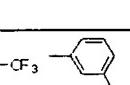
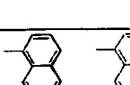
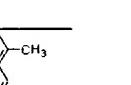
【0049】

【表8】

	R^{78}
R^{77}	-  -iC ₃ H ₇
	-  -nC ₄ H ₉
	-  -iC ₄ H ₉
	-  -tC ₄ H ₉
	-  -CF ₃
	-  -CF ₃
	- 
	- 
	-  -CH ₃
	(22)-8 (22)-26 (22)-44 (22)-62 (22)-80 (22)-98 (22)-116 (22)-134
	(22)-9 (22)-27 (22)-45 (22)-63 (22)-81 (22)-99 (22)-117 (22)-135
	(22)-10 (22)-28 (22)-46 (22)-64 (22)-82 (22)-100 (22)-118 (22)-136
	(22)-11 (22)-29 (22)-47 (22)-65 (22)-83 (22)-101 (22)-119 (22)-137
	(22)-12 (22)-30 (22)-48 (22)-66 (22)-84 (22)-102 (22)-120 (22)-138
	(22)-13 (22)-31 (22)-49 (22)-67 (22)-85 (22)-103 (22)-121 (22)-139
	(22)-14 (22)-32 (22)-50 (22)-68 (22)-86 (22)-104 (22)-122 (22)-140

【0050】

【表9】

		R^{78}
		       
R^{77}		(22)-15
		(22)-33 (22)-51 (22)-69 (22)-87 (22)-105 (22)-123 (22)-141
		(22)-16 (22)-34 (22)-52 (22)-70 (22)-88 (22)-106 (22)-124 (22)-142
		(22)-17 (22)-35 (22)-53 (22)-71 (22)-89 (22)-107 (22)-125 (22)-143
		(22)-18 (22)-36 (22)-54 (22)-72 (22)-90 (22)-108 (22)-126 (22)-144

【0051】

【表10】

	R^{78}							
					$-OCH_3$	$-OC_2H_5$	$-O(n-C_3H_7)$	$-O(i-C_3H_7)$
	(23)-1	(23)-19	(23)-37	(23)-55	(23)-73	(23)-91	(23)-109	(23)-127
	(23)-2	(23)-20	(23)-38	(23)-56	(23)-74	(23)-92	(23)-110	(23)-128
	(23)-3	(23)-21	(23)-39	(23)-57	(23)-75	(23)-93	(23)-111	(23)-129
	(23)-4	(23)-22	(23)-40	(23)-58	(23)-76	(23)-94	(23)-112	(23)-130
	(23)-5	(23)-23	(23)-41	(23)-59	(23)-77	(23)-95	(23)-113	(23)-131
	(23)-6	(23)-24	(23)-42	(23)-60	(23)-78	(23)-96	(23)-114	(23)-132
	(23)-7	(23)-25	(23)-43	(23)-61	(23)-79	(23)-97	(23)-115	(23)-133

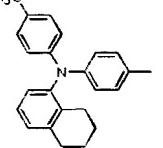
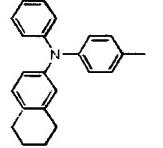
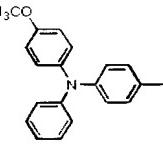
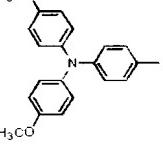
【0052】

【表11】

		R^{78}							
						$-OCH_3$	$-OC_2H_5$	$-O(n-C_3H_7)$	$-O(i-C_3H_7)$
R^{77}		(23)-8	(23)-26	(23)-44	(23)-62	(23)-80	(23)-98	(23)-116	(23)-134
		(23)-9	(23)-27	(23)-45	(23)-63	(23)-81	(23)-99	(23)-117	(23)-135
		(23)-10	(23)-28	(23)-46	(23)-64	(23)-82	(23)-100	(23)-118	(23)-136
		(23)-11	(23)-29	(23)-47	(23)-65	(23)-83	(23)-101	(23)-119	(23)-137
		(23)-12	(23)-30	(23)-48	(23)-66	(23)-84	(23)-102	(23)-120	(23)-138
		(23)-13	(23)-31	(23)-49	(23)-67	(23)-85	(23)-103	(23)-121	(23)-139
		(23)-14	(23)-32	(23)-50	(23)-68	(23)-86	(23)-104	(23)-122	(23)-140

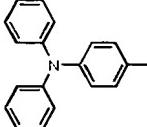
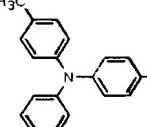
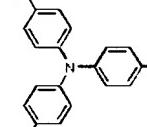
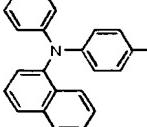
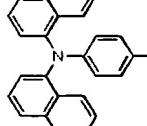
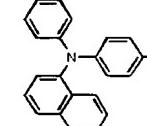
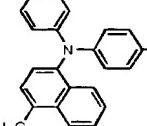
【0053】

【表12】

						$-OCH_3$	$-OC_2H_5$	$-O(n-C_3H_7)$	$-O(i-C_3H_7)$
R^{77}		(23)-15	(23)-33	(23)-51	(23)-69	(23)-87	(23)-105	(23)-123	(23)-141
		(23)-16	(23)-34	(23)-52	(23)-70	(23)-88	(23)-106	(23)-124	(23)-142
		(23)-17	(23)-35	(23)-53	(23)-71	(23)-89	(23)-107	(23)-125	(23)-143
		(23)-18	(23)-36	(23)-54	(23)-72	(23)-90	(23)-108	(23)-126	(23)-144

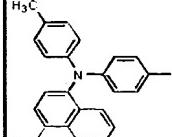
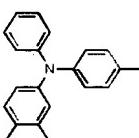
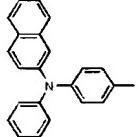
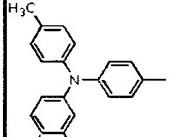
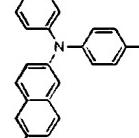
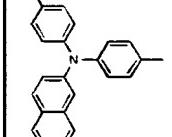
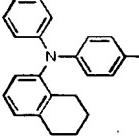
【0054】

【表13】

	R^{78}							
	$-O(n-C_4H_9)$	$-O(i-C_4H_9)$	$-O(t-C_4H_9)$	$-O-\text{phenyl}$	$-O-\text{phenyl}-CH_3$	$-O-\text{phenyl}-C_6H_3$	$-O-\text{phenyl}-C_6H_5$	$-O-\text{phenyl}-n-C_3H_7$
	(24)-1	(24)-19	(24)-37	(24)-55	(24)-73	(24)-91	(24)-109	(24)-127
	(24)-2	(24)-20	(24)-38	(24)-56	(24)-74	(24)-92	(24)-110	(24)-128
	(24)-3	(24)-21	(24)-39	(24)-57	(24)-75	(24)-93	(24)-111	(24)-129
	(24)-4	(24)-22	(24)-40	(24)-58	(24)-76	(24)-94	(24)-112	(24)-130
	(24)-5	(24)-23	(24)-41	(24)-59	(24)-77	(24)-95	(24)-113	(24)-131
	(24)-6	(24)-24	(24)-42	(24)-60	(24)-78	(24)-96	(24)-114	(24)-132
	(24)-7	(24)-25	(24)-43	(24)-61	(24)-79	(24)-97	(24)-115	(24)-133

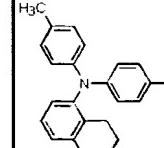
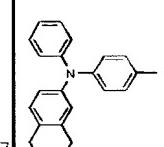
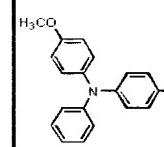
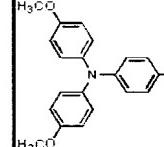
【0055】

【表14】

		R^{78}
		-O(<i>n</i> -C ₄ H ₉) -O(<i>i</i> -C ₄ H ₉) -O(<i>t</i> -C ₄ H ₉) -O-  -O-  -CH ₃ -O-  -CH ₃ -O-  -CH ₂ -O-  -n-C ₃ H ₇
R^{77}		
		(24)-8 (24)-26 (24)-44 (24)-62 (24)-80 (24)-98 (24)-116 (24)-134
		(24)-9 (24)-27 (24)-45 (24)-63 (24)-81 (24)-99 (24)-117 (24)-135
		(24)-10 (24)-28 (24)-46 (24)-64 (24)-82 (24)-100 (24)-118 (24)-136
		(24)-11 (24)-29 (24)-47 (24)-65 (24)-83 (24)-101 (24)-119 (24)-137
		(24)-12 (24)-30 (24)-48 (24)-66 (24)-84 (24)-102 (24)-120 (24)-138
		(24)-13 (24)-31 (24)-49 (24)-67 (24)-85 (24)-103 (24)-121 (24)-139
		(24)-14 (24)-32 (24)-50 (24)-68 (24)-86 (24)-104 (24)-122 (24)-140

【0056】

【表 15】

	R^{78}								
	$-O(n-C_4H_9)$	$-O(i-C_4H_9)$	$-O(t-C_4H_9)$	$-O-$ 	$-O-$ 	$-O-$ 	$-O-$ 	$-O-$ 	
R^{77}		(24)-15	(24)-33	(24)-51	(24)-69	(24)-87	(24)-105	(24)-123	(24)-141
		(24)-16	(24)-34	(24)-52	(24)-70	(24)-88	(24)-106	(24)-124	(24)-142
		(24)-17	(24)-35	(24)-53	(24)-71	(24)-89	(24)-107	(24)-125	(24)-143
		(24)-18	(24)-36	(24)-54	(24)-72	(24)-90	(24)-108	(24)-126	(24)-144

【0057】

【表 16】

	R^{78}
R^{77}	
	(25)-1 (25)-19 (25)-37 (25)-55 (25)-73 (25)-91 (25)-109 (25)-127
	(25)-2 (25)-20 (25)-38 (25)-56 (25)-74 (25)-92 (25)-110 (25)-128
	(25)-3 (25)-21 (25)-39 (25)-57 (25)-75 (25)-93 (25)-111 (25)-129
	(25)-4 (25)-22 (25)-40 (25)-58 (25)-76 (25)-94 (25)-112 (25)-130
	(25)-5 (25)-23 (25)-41 (25)-59 (25)-77 (25)-95 (25)-113 (25)-131
	(25)-6 (25)-24 (25)-42 (25)-60 (25)-78 (25)-96 (25)-114 (25)-132
	(25)-7 (25)-25 (25)-43 (25)-61 (25)-79 (25)-97 (25)-115 (25)-133

【0058】

【表17】

		R^{78}							
		<chem>-O-C6H4-iC3H7-</chem>	<chem>-O-C6H4-nC4H9-</chem>	<chem>-O-C6H4-iC4H9-</chem>	<chem>-O-C6H4-tC4H9-</chem>	<chem>-O-C6H4-</chem>	<chem>-O-C6H4-CH3-</chem>	<chem>-O-C6H4-</chem>	<chem>-O-C6H4-CH3-</chem>
R^{77}	<chem>N(c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C)c3ccc(cc3)C)Cc4ccc(cc4)C</chem>	(25)-8	(25)-26	(25)-44	(25)-62	(25)-80	(25)-98	(25)-116	(25)-134
	<chem>N(c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C)c3ccc(cc3)C)Cc4ccccc4</chem>	(25)-9	(25)-27	(25)-45	(25)-63	(25)-81	(25)-99	(25)-117	(25)-135
	<chem>N(c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C)c3ccc(cc3)C)Cc4ccc1ccccc4</chem>	(25)-10	(25)-28	(25)-46	(25)-64	(25)-82	(25)-100	(25)-118	(25)-136
	<chem>N(c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C)c3ccc(cc3)C)Cc4ccc(cc4)C</chem>	(25)-11	(25)-29	(25)-47	(25)-65	(25)-83	(25)-101	(25)-119	(25)-137
	<chem>N(c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C)c3ccc(cc3)C)Cc4ccccc4</chem>	(25)-12	(25)-30	(25)-48	(25)-66	(25)-84	(25)-102	(25)-120	(25)-138
	<chem>N(c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C)c3ccc(cc3)C)Cc4ccc1ccccc4</chem>	(25)-13	(25)-31	(25)-49	(25)-67	(25)-85	(25)-103	(25)-121	(25)-139
	<chem>N(c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C)c3ccc(cc3)C)Cc4ccc(cc4)C</chem>	(25)-14	(25)-32	(25)-50	(25)-68	(25)-86	(25)-104	(25)-122	(25)-140

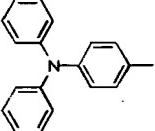
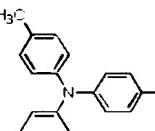
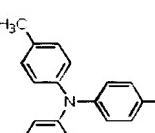
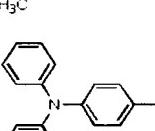
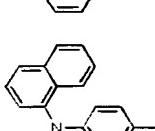
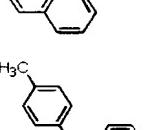
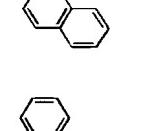
【0059】

【表18】

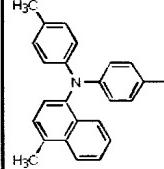
	R^{78}							
	<chem>Oc1ccc(C)c2ccccc12</chem>							
R^{77}	(25)-15	(25)-33	(25)-51	(25)-69	(25)-87	(25)-105	(25)-123	(25)-141
	(25)-16	(25)-34	(25)-52	(25)-70	(25)-88	(25)-106	(25)-124	(25)-142
	(25)-17	(25)-35	(25)-53	(25)-71	(25)-89	(25)-107	(25)-125	(25)-143
	(25)-18	(25)-36	(25)-54	(25)-72	(25)-90	(25)-108	(25)-126	(25)-144

[0060]

[表 19]

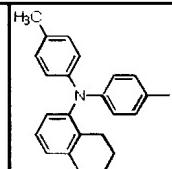
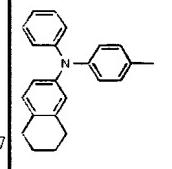
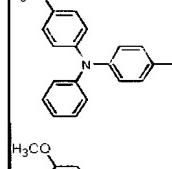
		R^{78}
		       
R^{77}	      	(26)-1 (26)-19 (26)-37 (26)-55 (26)-73 (26)-91 (26)-109 (26)-127 (26)-2 (26)-20 (26)-38 (26)-56 (26)-74 (26)-92 (26)-110 (26)-128 (26)-3 (26)-21 (26)-39 (26)-57 (26)-75 (26)-93 (26)-111 (26)-129 (26)-4 (26)-22 (26)-40 (26)-58 (26)-76 (26)-94 (26)-112 (26)-130 (26)-5 (26)-23 (26)-41 (26)-59 (26)-77 (26)-95 (26)-113 (26)-131 (26)-6 (26)-24 (26)-42 (26)-60 (26)-78 (26)-96 (26)-114 (26)-132 (26)-7 (26)-25 (26)-43 (26)-61 (26)-79 (26)-97 (26)-115 (26)-133

【0061】
【表20】

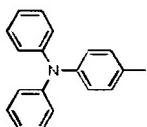
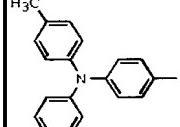
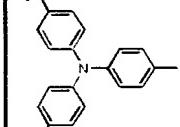
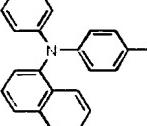
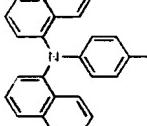
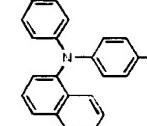
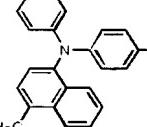
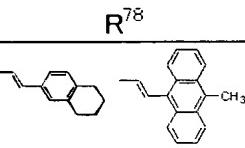
		R^{78}
		       
R^{77}		
	(26)-8	(26)-26 (26)-44 (26)-62 (26)-80 (26)-98 (26)-116 (26)-134
	(26)-9	(26)-27 (26)-45 (26)-63 (26)-81 (26)-99 (26)-117 (26)-135
	(26)-10	(26)-28 (26)-46 (26)-64 (26)-82 (26)-100 (26)-118 (26)-136
	(26)-11	(26)-29 (26)-47 (26)-65 (26)-83 (26)-101 (26)-119 (26)-137
	(26)-12	(26)-30 (26)-48 (26)-66 (26)-84 (26)-102 (26)-120 (26)-138
	(26)-13	(26)-31 (26)-49 (26)-67 (26)-85 (26)-103 (26)-121 (26)-139
	(26)-14	(26)-32 (26)-50 (26)-68 (26)-86 (26)-104 (26)-122 (26)-140

【0062】

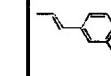
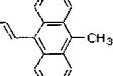
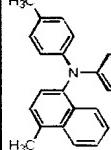
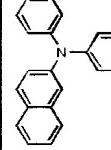
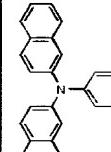
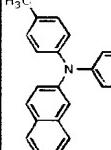
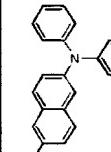
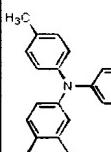
【表21】

	R^{78}
R^{77}	 (26)-15  (26)-33  (26)-51  (26)-69  (26)-87  (26)-105  (26)-123  (26)-141
	(26)-16 (26)-34 (26)-52 (26)-70 (26)-88 (26)-106 (26)-124 (26)-142
	(26)-17 (26)-35 (26)-53 (26)-71 (26)-89 (26)-107 (26)-125 (26)-143
	(26)-18 (26)-36 (26)-54 (26)-72 (26)-90 (26)-108 (26)-126 (26)-144

【0063】
【表22】

	R ⁷⁸
R ⁷⁷	
	(27)-1 (27)-19
	(27)-2 (27)-20
	(27)-3 (27)-21
	(27)-4 (27)-22
	(27)-5 (27)-23
	(27)-6 (27)-24
	(27)-7 (27)-25
	

【0 0 6 4】
【表23】

	R^{78}
	(27)-8
	(27)-26
	(27)-9
	(27)-27
	(27)-10
	(27)-28
	(27)-11
	(27)-29
	(27)-12
	(27)-30
	(27)-13
	(27)-31
	(27)-14
	(27)-32

【0065】

【表24】

	R^{78}
R^{77}	
	(27)-15 (27)-33
	(27)-16 (27)-34
	(27)-17 (27)-35
	(27)-18 (27)-36

【0066】

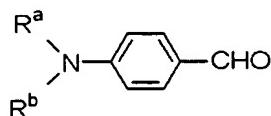
また、本発明による有機電界発光素子を形成するのに使用可能な材料としては、本発明の化合物の他に、ホール輸送材料（例えば、芳香族アミン類等）、電子輸送材料（例えば、A1q₃、ピラゾリン類等）、または一般に赤色発光用ドーパントとして用いられる一連の化合物（DCMおよびその類似化合物、ポルフィリン類、フタロシアニン類、ペリレン化合物、ナイルレッド、スクアリリウム化合物等）が挙げられる。

【0067】

本発明はまた、本発明の化合物を高効率に製造する方法として、下記一般式[B]、特には下記一般式[IV]で表されるアミノベンズアルデヒドと；下記一般式[C]、特には下記一般式[V]で表されるホスホン酸エステル及び／又は下記一般式[D]、特には下記一般式[VI]で表されるホスホニウムと；を縮合させることによって、前記一般式[A]、特には前記一般式[I]、[II]又は[III]で示されるアミノスチリルナフタレン化合物を得る製造方法も提供するものである。

【化23】

一般式[B]：

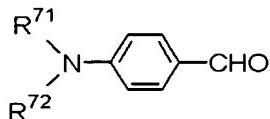


（但し、前記一般式[B]において、R^a及びR^bはそれぞれ、前記したものと同じである

。)

【化24】

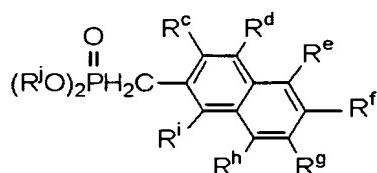
一般式 [IV] :



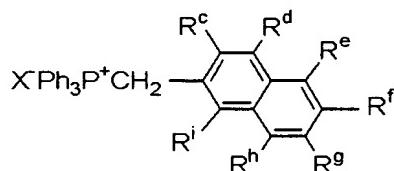
(但し、前記一般式 [IV]において、 R^{71} 及び R^{72} はそれぞれ、前記 R^1 、 R^2 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{23} 又は R^{24} に相当するアリール基である。)

【化25】

一般式 [C] :



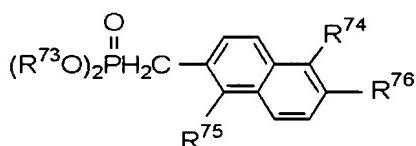
一般式 [D] :



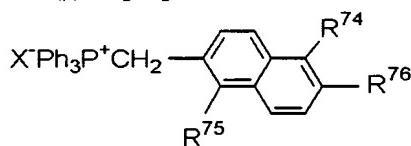
(但し、前記一般式 [C] 及び [D]において、 R^j は炭化水素基であり、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f 、 R^g 、 R^h 及び R^i はそれぞれ、前記したものと同じであり、Xはハロゲン原子である。)

【化26】

一般式 [V] :



一般式 [VI] :



(但し、前記一般式 [V] 及び [VI]において、 R^{73} は炭化水素基（好ましくは炭素数1～4の飽和炭化水素基）であり、 R^{74} 及び R^{75} はそれぞれ、前記 R^3 、 R^4 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{25} 又は R^{26} に相当する基であり、 R^{76} は前記 R^5 、 R^{15} 又は R^{27} に相当する基であり、XはF、Cl、Br等（以下、同様）のハロゲン原子である。)

【0068】

本発明の化合物の製造方法は、具体的には、前記縮合をウイッティヒー・ホーナー (Wittig-Horner) 反応又はウイッティヒ (Wittig) 反応によって行い、前記ホスホン酸エステル及び／又は前記ホスホニウムを溶媒中で塩基で処理することによつ

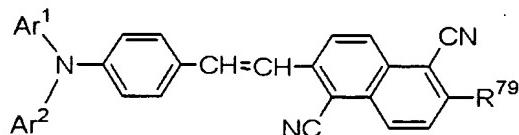
てカルボアニオンを生成させ、このカルボアニオンと前記アミノベンズアルデヒド、特に4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアルデヒドと縮合させるものである。

【0069】

例えば、下記一般式(28)で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物を得るに際し

【化27】

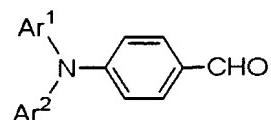
一般式(28)：



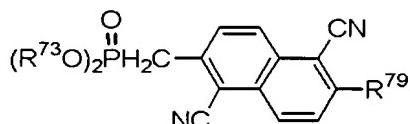
(但し、前記一般式(28)において、Ar¹及びAr²はそれぞれ、前記したR¹、R²、R¹¹、R¹²、R²³又はR²⁴と同じであり、R⁷⁹は前記したR⁵、R¹⁵又はR²⁷と同じである。)、下記一般式(29)で表される、4-(N,N-ジアリールアミノ)ベンズアルデヒドと；下記一般式(30)で表されるホスホン酸エステル及び／又は下記一般式(31)で表されるホスホニウムと；を縮合させる。

【化28】

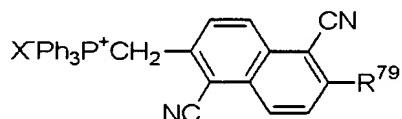
一般式(29)：



一般式(30)：



一般式(31)：



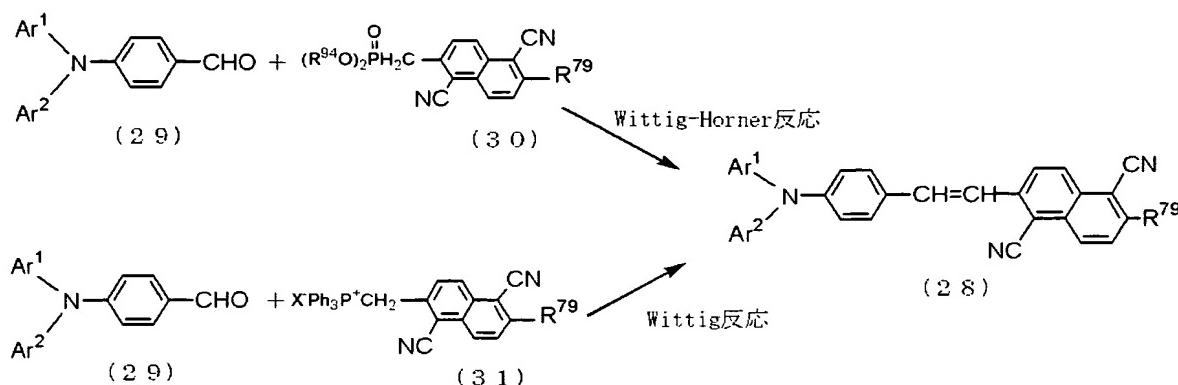
(但し、前記一般式(29)及び(30)及び(31)において、Ar¹、Ar²、R⁷⁹及びXは前記したものと同じである。)

【0070】

この反応をスキームで表わすと、例えば次の反応スキーム1のようになる。

【化29】

反応スキーム1：



【0071】

この反応はまず、前記一般式（30）又は前記一般式（31）の化合物を適当な溶媒中で塩基と処理することにより、カルボアニオンを発生させることから始まり、次にこのカルボアニオンを前記一般式（29）のアルデヒドと縮合することにより完結する。塩基と溶媒の組み合わせとしては、以下のものが考えられる。

【0072】

水酸化ナトリウム／水、炭酸ナトリウム／水、炭酸カリウム／水、ナトリウムエトキシド／エタノール又はジメチルホルムアミド、ナトリウムメトキシド／メタノール－ジエチルエーテル混合溶媒又はジメチルホルムアミド、トリエチルアミン／エタノール又はジグライム又はクロロホルム又はニトロメタン、ピリジン／塩化メチレン又はニトロメタン、1，5-ジサザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン／ジメチルスルホキシド、カリウムt-ブロトキシド／ジメチルスルホキシド又はテトラヒドロフラン又はベンゼン又はジメチルホルムアミド、フェニルリチウム／ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン、t-ブチルリチウム／ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン、ナトリウムアミド／アンモニア、水素化ナトリウム／ジメチルホルムアミド又はテトラヒドロフラン、トリエチルナトリウム／ジエチルエーテル又はテトラヒドロフラン等。

【0073】

この反応は比較的低温（-30°C～30°C）で進行し、選択的であるため、クロマトグラフィーによる目的物の精製が容易であることに加え、前記一般式（28）の本発明の化合物は結晶性が高いため再結晶により純度を向上させることができる。再結晶の方法については、特に問わないが、アセトンに溶解し、ヘキサンを添加する方法、或いはトルエンに加熱溶解し、濃縮、冷却する方法が簡便である。この反応は常圧で3～24時間で行ってよい。

【0074】

本発明の化合物の製造方法によって、前記一般式（5）～（17）で表されるアミノスチリルナフタレン化合物を得ることができ、具体的には前記表1～表24で表されるアミノスチリルナフタレン化合物を得ることができる。

【0075】

本発明はまた、本発明の化合物の合成中間体として好適な種々の化合物も提供するものである。

【0076】

即ち、前記一般式[A]、特には前記一般式[I]、[II]又は[III]で表されるアミノスチリルナフタレン化合物の合成中間体として用いられる前記一般式[C]、特には前記一般式[V]で表されるホスホン酸エステル又は前記一般式[D]、特には前記一般式[VI]で表されるホスホニウムである。

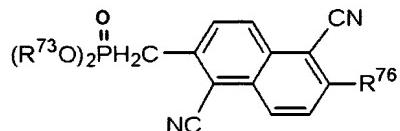
【0077】

この合成中間体（以下、本発明の合成中間体1と称する。）は、具体的には下記一般式

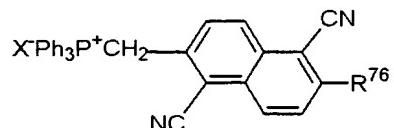
(18) 又は (19) で表される。

【化30】

一般式 (18) :



一般式 (19) :



(但し、前記一般式 (18) 及び (19) において、R⁷³、R⁷⁶及びXは前記したものと同じである。)

【0078】

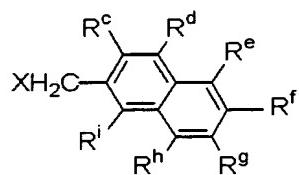
本発明の合成中間体1は、その前駆体としての合成中間体2から次のようにして導くことができる。

【0079】

下記一般式 [E]、特には下記一般式 [VII] で表されるハロゲン化アリール化合物と、下記一般式 [F]、特には下記一般式 [VIII] で表される亜リン酸トリアルキル又はトリフェニルホスフィン (PPh₃) とを反応させることによって、前記一般式 [C]、特には前記一般式 [V] (例えば前記一般式 (18)) で表されるホスホン酸エステル又は前記一般式 [D]、特には前記一般式 [VI] (例えば前記一般式 (19)) で表されるホスホニウムを合成中間体として得る。この反応は、無溶媒または120℃以上の沸点を有するキシレン等の溶媒中、又は大過剰の亜リン酸トリアルキル中で反応温度120℃～160℃、常圧で反応時間30分～24時間としてよい。

【化31】

一般式 [E] :



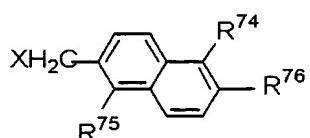
一般式 [F] :



(但し、前記一般式 [E] 及び [F] において、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h、Rⁱ及びXは前記したものと同じであり、R^jは炭化水素基である。)

【化32】

一般式 [VII] :



(但し、一般式 [VII] において、R⁷⁴及びR⁷⁵は、互いに同一の若しくは異なる基である。

って、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、R⁷⁶は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基（特に炭素数1～6の飽和若しくは不飽和のアルキル基）、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基であり、Xはハロゲン原子である。）

一般式[VIII]：



（但し、前記一般式[VIII]において、R⁷³は炭化水素基、特に炭素数1～4の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である。）

【0080】

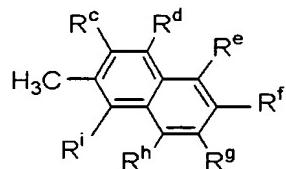
本発明はまた、合成中間体1を得るための合成中間体として、前記一般式[E]、特に前記一般式[VII]で表されるハロゲン化アリール化合物（以下、本発明の合成中間体2と称する。）も提供するものである。

【0081】

本発明の合成中間体2は下記一般式[G]、特には下記一般式[IX]で表されるナフタレン化合物と、下記一般式[H]で表されるN-ハロゲン化スクシンイミドとを光照射下に反応させることによって得ることができる。例えば、四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン、クロロベンゼン等の溶媒中、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノン灯、ハロゲン灯、日光、蛍光灯等の光源を用いて20～120℃の温度、常圧で30～48時間の反応時間で反応させる。

【化33】

一般式[G]：

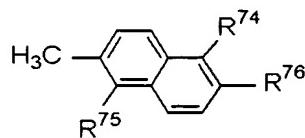


（但し、一般式[G]において、R^c、R^d、R^e、R^f、R^g、R^h及びRⁱはそれぞれ、前記したものと同じである。）

【0082】

【化34】

一般式[IX]：

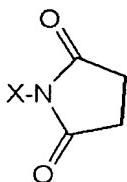


（但し、一般式[IX]において、R⁷⁴及びR⁷⁵は、互いに同一の若しくは異なる基であって、それらの1つが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、残りが水素原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、又はハロゲン原子であり、R⁷⁶は、置換基を有してもよい飽和又は不飽和のアルキル基（特に炭素数1～6の飽和若しくは不飽和のアルキル基）、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素オキシ基、又は置換基を有してもよい芳香族炭化水素オキシ基である。）

【0083】

【化35】

一般式 [H] :



(但し、前記一般式 [H]において、Xはハロゲン原子である。)

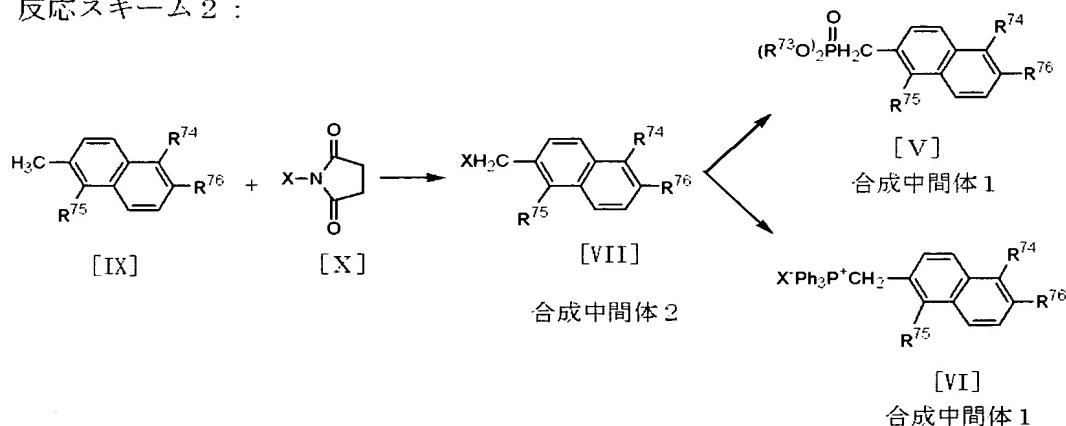
【0084】

以上に述べた各合成中間体1、2をそれぞれ得る反応は、例えば次の反応スキーム2で示すことができる。

【0085】

【化36】

反応スキーム2：



【0086】

図1～図6は、本発明に基づく有機電界発光素子の例をそれぞれ示すものである。

【0087】

図1は、陽極2を発光光20が透過する下面発光型の有機電界発光素子Aであって、陰極3での反射光も発光光20として得られるものである。図2は、陽極2での反射光も薄い陰極3を通して発光光20として得る上面発光型の有機電界発光素子Bを示し、発光光20は保護層4の側から観測できる。

【0088】

図中、1は有機電界発光素子を形成するための基板である。ガラス、プラスチック又は他の適宜の材料を用いることができる。また、有機電界発光素子を他の表示素子と組み合わせて用いる場合には、基板を共用することもできる。2は透明電極であり、ITO、SnO₂等を使用できる。

【0089】

また、有機発光層5は、上記した本発明のアミノスチリルナフタレン化合物を発光材料として含有している。この発光層について、有機電界発光20を得る層構成としては、従来公知の種々の構成を用いることができる。後記するように、例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれかを構成する材料が発光性を有する場合、これらの薄膜を積層した構造を使用できる。

【0090】

更に、本発明の目的を満たす範囲で電荷輸送性能を上げるために、正孔輸送層と電子輸送層のいずれ若しくは両方が、複数種の材料の薄膜を積層した構造、または、複数種の材料を混合した組成からなる薄膜を使用するのを妨げない。また、発光性能を上げるために、少なくとも1種以上の蛍光性の材料を用いて、この薄膜を正孔輸送層と電子輸送層の間に挟持した構造、更に少なくとも1種以上の蛍光性の材料を正孔輸送層若しくは電子輸送

層、またはこれらの両方に含ませた構造を使用してもよい。これらの場合には、発光効率を改善するために、正孔または電子の輸送を制御するための薄膜をその層構成に含ませることも可能である。

【0091】

上記の一般式[A]、特に上記の一般式[I]、[II]又は[III]で示したアミノスチリルナフタレン化合物は、電子輸送性能と正孔輸送性能の両方を持つため、素子構造中、電子輸送性材料との混合発光層としても、或いは正孔輸送性材料との混合発光層としても用いることが可能である。また、この化合物を含む混合層を電子輸送層と正孔輸送層に挟み込んだ構成で発光材料として用いることも可能である。

【0092】

なお、図1及び図2中、3は陰極であり、電極材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金或いは積層した構造を使用できる。透過型の有機電界発光素子においては、陰極の厚さを調節することにより、用途に合った光反射率を得ることができる。また図中、4は封止、保護層であり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることで、その効果が上がる。気密性が保たれれば、適宜の材料を使用することができます。

【0093】

本発明に基づく有機電界発光素子においては、有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機積層構造（シングルヘテロ構造）を有しており、正孔輸送層又は電子輸送層の形成材料として前記アミノスチリルナフタレン化合物を含む混合層が用いられてよい。或いは、有機層が正孔輸送層と発光層と電子輸送層とが順次積層された有機積層構造（ダブルヘテロ構造）を有しており、発光層の形成材料として前記アミノスチリルナフタレン化合物を含む混合層が用いられてよい。

【0094】

このような有機積層構造を有する有機電界発光素子の例を示すと、図3は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層6と電子輸送層7とからなる有機層5aと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の下面発光型の有機電界発光素子Cである。

【0095】

図3に示すように発光層を省略した層構成の場合には、正孔輸送層6と電子輸送層7の界面から所定波長の発光20を発生する。これらの発光は基板1側から観測される。

【0096】

また図4は、透光性の基板1上に、透光性の陽極2と、正孔輸送層10と発光層11と電子輸送層12とからなる有機層5bと、陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、ダブルヘテロ構造の下面発光型の有機電界発光素子Dである。

【0097】

図4に示した有機電界発光素子においては、陽極2と陰極3の間に直流電圧を印加することにより、陽極2から注入された正孔が正孔輸送層10を経て、また陰極3から注入された電子が電子輸送層12を経て、それぞれ発光層11に到達する。この結果、発光層11においては電子／正孔の再結合が生じて一重項励起子が生成し、この一重項励起子から所定波長の発光を発生する。

【0098】

上述した各有機電界発光素子C、Dにおいて、基板1は、例えば、ガラス、プラスチック等の光透過性の材料を適宜用いることができる。また、他の表示素子と組み合わせて用いる場合や、図3及び図4に示した積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この基板を共用してもよい。また、素子C、Dはいずれも透過型、反射型のいずれの構造も採りうる。

【0099】

また、陽極2は、透明電極であり、ITO(indium tin oxide)やSnO₂等が使用で

きる。この陽極2と正孔輸送層6（又は正孔輸送層10）との間には、電荷注入効率を改善する目的で、有機物もしくは有機金属化合物からなる薄膜を設けてもよい。なお、保護層4が金属等の導電性材料で形成されている場合は、陽極2の側面に絶縁膜が設けられていてもよい。

【0100】

また、有機電界発光素子Cにおける有機層5aは、正孔輸送層6と電子輸送層7とが積層された有機層であり、これらのいずれか又は双方に上記したアミノスチリルナフタレン化合物が含有され、発光性の正孔輸送層6又は電子輸送層7としてよい。有機電界発光素子Dにおける有機層5bは、正孔輸送層10と上記したアミノスチリルナフタレン化合物を含有する発光層11と電子輸送層12とが積層された有機層であるが、その他、種々の積層構造を探ることができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が発光してもよい。

【0101】

また、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるため、複数種の正孔輸送材料を積層した正孔輸送層を形成してもよい。

【0102】

また、有機電界発光素子Cにおいて、発光層は電子輸送性発光層7であってよいが、電源8から印加される電圧によっては、正孔輸送層6やその界面で発光される場合がある。同様に、有機電界発光素子Dにおいて、発光層は層11以外に、電子輸送層12であってもよく、正孔輸送層10であってもよい。発光性能を向上させるため、少なくとも1種の蛍光性材料を用いた発光層11を正孔輸送層と電子輸送層との間に狭持させた構造であるのがよい。または、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれら両層に含有させた構造を構成してよい。このような場合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜（ホールブロッキング層やエキシトン生成層など）をその層構成に含ませることも可能である。)

【0103】

また、陰極3に用いる材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金を使用でき、これらの金属層が積層した構造であってもよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択することによって、用途に見合った有機電界発光素子を作製できる。

【0104】

また、保護層4は、封止膜として作用するものであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることで、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム等の単金属又は合金など、適宜その材料を選択できる。

【0105】

図5は、基板1上に、陽極2と、正孔輸送層6と電子輸送層7とからなる有機層5cと、透明又は半透明の陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、シングルヘテロ構造の上面発光型の有機電界発光素子Eである。この場合、正孔輸送層6と電子輸送層7との界面から、所定波長の発光20を発生し、この発光は陰極3又は保護層4側から観測される。

【0106】

図6は、基板1上に、陽極2と、正孔注入層9と正孔輸送層10と発光層11と電子輸送層12とからなる有機層5dと、透明又は半透明の陰極3とが順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護層4によって封止されてなる、上面発光型の有機電界発光素子Fである。この有機電界発光素子においても、図4に示した有機電界発光素子と同様に、発光層11において、電子／正孔の再結合が生じて励起子が生成し、この励起子から所定波長の発光が発生する。

【0107】

上述した各有機電界発光素子E、Fにおいて、基板1は、例えば、Ag、Au、Al、Cr、In等、又はその合金等のような光反射性の材料を適宜用いることができる、また

、他の表示素子と組み合わせて用いる場合や、図5及び図6に示した積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この基板を共用してもよい。

【0108】

また、この基板1上の陽極2は、反射性電極であり、Ag、Au、Al、Cr、In、又はその合金等を使用でき、またITO等を積層して使用でき、その厚みは成膜性及び反射性を考慮すると、50nm以上とするのがよく、200nm以下とすることができる。こうした陽極を用いると、基板1は上記した光反射性材料に限らず、ガラス等の透明又は半透明材料を用いてもよい。

【0109】

また、図6に示すように、陽極2と正孔輸送層10（又は正孔輸送層6）との間には、電荷注入効率を改善する目的で、無機物、有機物もしくは有機金属化合物からなる正孔注入層9を設けてもよい。なお、保護層4が金属等の導電性材料で形成されている場合は、絶縁分離のために、陽極2の側面に絶縁膜が設けられていてもよい。

【0110】

有機電界発光素子Eにおける有機層5cは、正孔輸送層6と電子輸送層7とが積層された有機層であり、これらのいずれか又は双方に上記したアミノスチリルナフタレン化合物を含む混合層として、発光性の正孔輸送層6又は電子輸送層7を形成してよい。有機電界発光素子Fにおける有機層5dは、正孔輸送層10と、上記したアミノスチリルナフタレン化合物を含む混合物からなる発光層11と、電子輸送層12とが積層された有機層であるが、その他、種々の積層構造を探ることができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいずれか若しくは両方が発光してもよい。

【0111】

また、正孔輸送層において、正孔輸送性能を向上させるため、複数種の正孔輸送材料を積層した正孔輸送層を形成してもよい。

【0112】

また、有機電界発光素子Eにおいて、発光層は電子輸送性発光層7であってよいが、電源8から印加される電圧によっては、正孔輸送層6やその界面で発光される場合がある。同様に、有機電界発光素子Fにおいて、発光層は層11以外に、電子輸送層12であってもよく、正孔輸送層10であってもよい。発光性能を向上させるため、少なくとも1種の蛍光性材料を用いた発光層11を正孔輸送層と電子輸送層との間に挟持させた構造であるのがよい。或いは、この蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれら両層に含有させた構造を構成してよい。このような場合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を制御するための薄膜（ホールブロッキング層やエキシトン生成層など）をその層構成に含ませることも可能である。

【0113】

また、陰極3に用いる材料としては、Li、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の金属との合金を使用でき、これらの金属層が積層した構造であってもよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択することによって、用途に見合った有機電界発光素子を作製できるが、陰極の厚みは0.5～15nm、更には0.5～5nm程度が望ましい。

【0114】

また、保護層4は、封止膜として作用するものであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすることにより、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム、酸化シリコン、窒化シリコン等の単金属又は合金、化合物など、適宜その材料を選択できる。

【0115】

上述した各有機電界発光素子E、Fにおいては、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じる。陽極及び陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用することができ、素子E、Fより取り出される発光波長を制御することが可能となる。これにより、発光色度を改善することも可能となる。

この多重干渉効果のメカニズムについては、J. Yamada 等による AM-LCD Digest of Technical Papers, OD-2, P77-80(2002)を参照することができる。

【0116】

上記した各有機電界発光素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、有機電界発光素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることができるもの。

【0117】

例えば、図7は、本発明の有機電界発光素子を用いた平面ディスプレイの構成例である。図示の如く、例えばフルカラーディスプレイの場合は、赤(R)、緑(G)及び青(B)の3原色を発光可能な有機層5(5a、5b)が、陰極3と陽極2との間に配されている。陰極3及び陽極2は、互いに交差するストライプ状に設けることができ、輝度信号回路14及びシフトレジスタ内蔵の制御回路15により選択されて、それぞれに信号電圧が印加され、これによって、単純マトリックス方式又はアクティブマトリックス方式で、選択された陰極3及び陽極2が交差する位置(画素)の有機層が発光するように構成されている。

【0118】

即ち、図7は例えば8×3RGB単純マトリックスであって、正孔輸送層と、発光層および電子輸送層のいずれか少なくとも一方からなる積層体5を陰極3と陽極2の間に配設したものである(図3、図4、図5又は図6参照)。陰極と陽極は、ともにストライプ状にパターニングするとともに、互いにマトリックス状に直交させ、シフトレジスタ内蔵の制御回路15および14により時系列的に信号電圧を印加し、その交差位置で発光するよう構成されたものである。かかる構成のEL素子は、文字・記号等のディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用できる。また、陰極3と陽極2のストライプ状パターンを赤(R)、緑(G)、青(B)の各色毎に配し、マルチカラーあるいはフルカラーの全固体型フラットパネルディスプレイを構成することが可能となる。

【実施例】

【0119】

次に、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

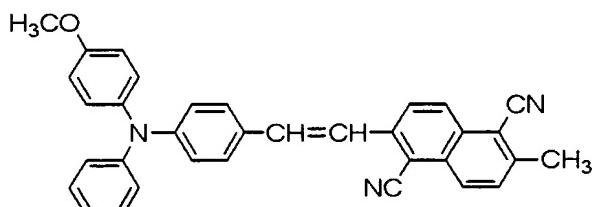
【0120】

実施例1

本実施例は、上記した構造式(20)-17の化合物を電子輸送性発光層、下記構造式の4,4'-ビス[N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル]ビフェニルジアミン(α -NPD)を正孔輸送層として用い、シングルヘテロ構造の下面発光型の有機電界発光素子を作製した例である。

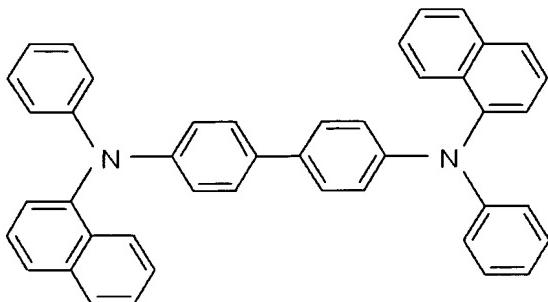
【化37】

構造式(20)-17：



【0121】

【化38】

 α -NPD：

【0122】

まず、真空蒸着装置中に、100 nmの厚さのITOからなる陽極が一表面に形成された30 mm×30 mmのガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0 mm×2.0 mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa以下の真空下で正孔輸送材料である α -NPDを140 nmの厚さに蒸着した。さらに、電子輸送性発光材料として上記構造式(20)-35を正孔輸送層に接して55 nm蒸着した。蒸着レートは各々0.2 nm/秒とした。

【0123】

陰極材料としてはMgとAgの積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レート1 nm/秒として50 nm(Mg膜)及び150 nm(Ag膜)の厚さに形成し、図3に示した如き有機電界発光素子を作製した。

【0124】

このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定を行った結果、610 nm付近に発光ピークを有するスペクトルを得た。電界発光スペクトルを図8に示す。分光測定は、大塚電子社製のフォトダイオードアレイを検出器とした分光器を用いた。また、電圧-輝度測定を行ったところ、図9に示すように、8 Vで490 cd/m²の輝度が得られた。

【0125】

この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1カ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度100 cd/m²で電流値を一定に通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで800時間であった。

【0126】

実施例2

本実施例は、上記の α -NPDを正孔輸送層、上記の構造式(20)-17の化合物を発光層として用いたダブルヘテロ構造の下面発光型の有機電界発光素子を作製した例である。

【0127】

まず、真空蒸着装置中に、100 nmの厚さのITOからなる陽極が一表面に形成された30 mm×30 mmのガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0 mm×2.0 mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により 10^{-4} Pa以下の真空下で正孔輸送材料である α -NPDを140 nmの厚さに蒸着した。さらに、発光材料として上記構造式(20)-35を正孔輸送層に接して40 nm蒸着した。蒸着レートは各々0.2 nm/秒とした。さらに、電子輸送層として、下記構造式のトリス(8-キノリノール)アルミニウム(A1q3)を発光層に接して蒸着した。A1q3からなるこの電子輸送層を50 nm蒸着した。蒸着レートは各々0.2 nm/秒とした。

【0128】

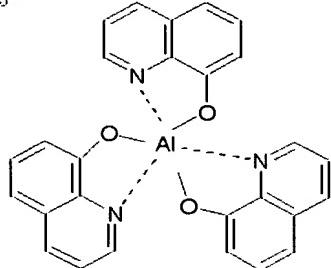
陰極材料としてはMgとAgの積層膜を採用し、これも蒸着により、蒸着レート1 nm/秒として50 nm(Mg膜)および150 nm(Ag膜)の厚さに形成し、図4に示し

た如き有機電界発光素子を作製した。

【0129】

【化39】

Alq₃:



【0130】

このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定を行った結果、実施例1と同様の発光スペクトルを得た。分光測定は、大塚電子社製のフォトダイオードアレイを検出器とした分光器を用いた。また、電圧－輝度測定を行ったところ、図9に示すように、8Vで150cd/m²の高輝度が得られた。

【0131】

この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1カ月間放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度100cd/m²で電流値を一定に通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで1300時間であった。

【0132】

実施例3

本実施例は、上記した構造式(20)～(17)の化合物と、上記構造式のAlq₃との混合層を電子輸送性発光層として用い、上面発光型の有機電界発光素子を作製した例である。

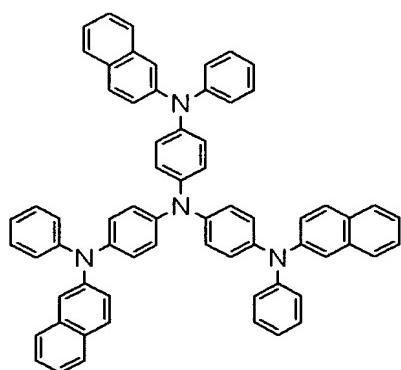
【0133】

まず、真空蒸着装置中に、100nmの厚さの銀合金と、更にその上部に成膜された10nmの厚さのITOとからなる陽極が一表面に形成された30mm×30mmのガラス基板をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により10⁻⁴Pa以下の真空中で下記構造式の2-TNATAを正孔注入層として例えば20nm成膜し、続いてその上に、α-NPDを正孔輸送層として例えば43nmの厚さに成膜した。蒸着レートは各々0.1nm/秒とした。

【0134】

【化40】

2-TNATA:



[0 1 3 5]

更に、上記構造式(20)-17の化合物と電子輸送性材料であるAlq₃とを蒸着レート比1:1で混合した層を正孔輸送層に接して蒸着した。上記構造式(20)-17の化合物とAlq₃とからなる電子輸送層(兼発光層)の膜厚も例えば30nmとし、蒸着レートは各々0.2nm/秒とした。

[0 1 3 6]

更に、その上に、電子輸送層として Alq₃を例えれば 36 nm の厚さに成膜した。

[0 1 3 7]

陰極材料としてはMgとAgの混合膜を採用し、これも蒸着により、例えばMgとAgの混合比を5:1として12nmの厚さに形成し、図6に示した如き有機電界発光素子を作製した。

[0 1 3 8]

このように作製した有機電界発光素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、実施例1と同様に分光測定を行った結果、610 nm付近に発光ピークを有するスペクトルを得た。また、電圧-輝度測定を行ったところ、8 Vで 1300 c.d./m² の輝度が得られた。

[0139]

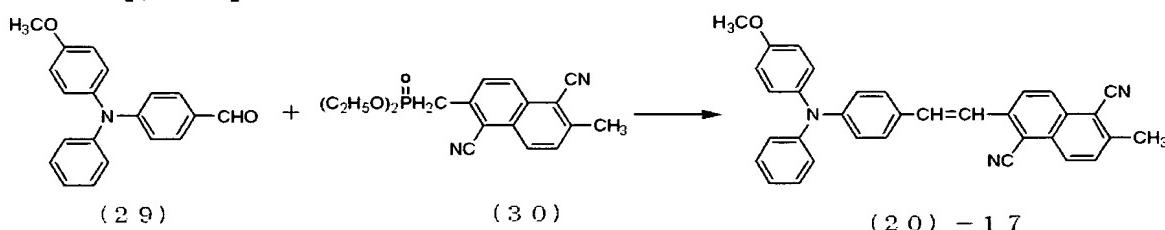
この有機電界発光素子を作製後、窒素雰囲気下に1ヶ月放置したが、素子劣化は観察されなかった。また、初期輝度 100 c d/m^2 で電流値を一定に通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで2050時間であった。

[0 1 4 0]

实施例 4

< (アミノスチリル) ナフタレン化食物 (構造式 (20) - 17) の食成例>

[化4 1]



[0 1 4 1]

窒素雰囲気下、水浴上でメタノール100mLにWittig-Horner試薬(30) 7.00g(20.3mmol)を懸濁させ、攪拌しつつナトリウムメトキシド1.20g(22.2mmol)を少量ずつ添加し、30分攪拌した。4-[N,N'-(4-メチルジフェニル)]アミノベンズアルデヒド(29) 5.60g(18.5mmol)を2回に分けて添加し、そのまま0℃から室温まで昇温し、6時間攪拌した。

[0 1 4 2]

ろ別した沈殿物をテトラヒドロフラン (T H F) 一トルエン一メタノールで3回再結晶してオレンジ色粉末3. 05 gを得た。この生成物は、¹H N M R およびF A B - M S 測定により、目的物と同定した(単離収率30%)。この同定データは下記の通りであり、その¹H N M R スペクトルを図10に示す。

[0 1 4 3]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.77 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 6.88 (d, 2H), 7.00-7.13 (m, 7H), 7.27-7.53 (m, 6H), 7.59 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 8.31(d, 2H)

[0 1 4 4]

なお、THF溶液の可視吸収極大は437 nm、蛍光極大波長は612 nmであった。ジオキサン中の相対蛍光量子収率は0.97と非常に高かった。

【産業上の利用可能性】

【0 1 4 5】

本発明によれば、上記一般式【A】で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物を用い、発光性に優れ、しかも蒸着等の成膜性及び耐久性にとって有利なアモルファス性を示し、最適な波長で高輝度かつ安定な発光を呈する有機電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0146】

【図1】本発明に基づく有機電界発光素子の一例の要部概略断面図である。

【図2】同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。

【図3】同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。

【図4】同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。

【図5】同、有機電界発光素子の他の例の要部概略断面図である。

【図6】同、有機電界発光素子の更に他の例の要部概略断面図である。

【図7】同、有機電界発光素子を用いたフルカラーの平面ディスプレイの構成図である。

【図8】本発明の実施例による有機電界発光素子の発光スペクトル図である。

【図9】同、有機電界発光素子の電圧-輝度特性図である。

【図10】同、有機電界発光素子に使用するアミノスチリルナフタレン化合物の¹H NMRスペクトル図である。

【符号の説明】

【0147】

1…基板、2…透明電極又は陽極、3…陰極、4…保護膜、

5、5a、5b、5c、5d…有機層、6…正孔輸送層、7…電子輸送層、8…電源、

9…正孔注入層、10…正孔輸送層、11…発光層、12…電子輸送層、

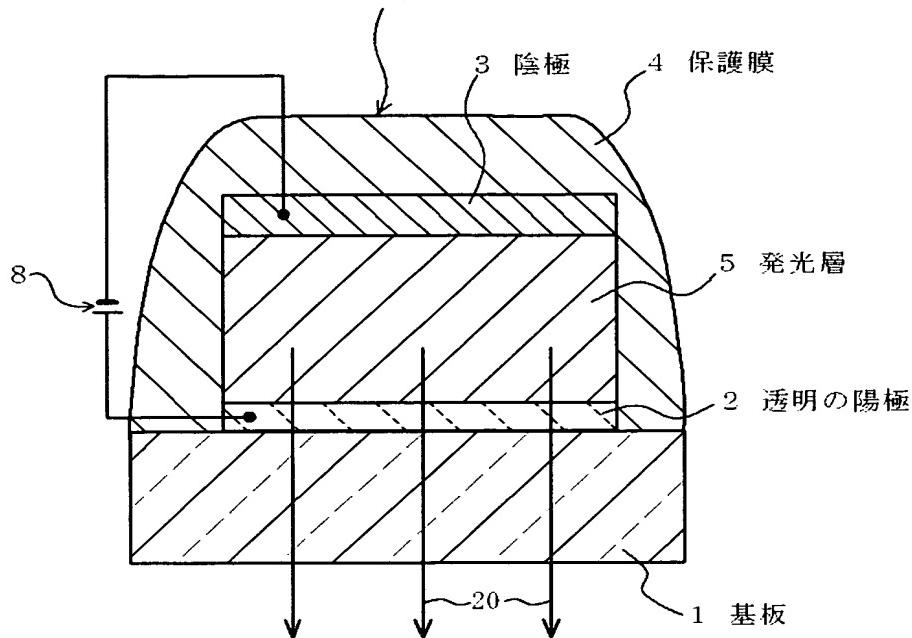
14…輝度信号回路、15…制御回路、20…発光光、

A、B、C、D、E、F…有機電界発光素子

【書類名】図面

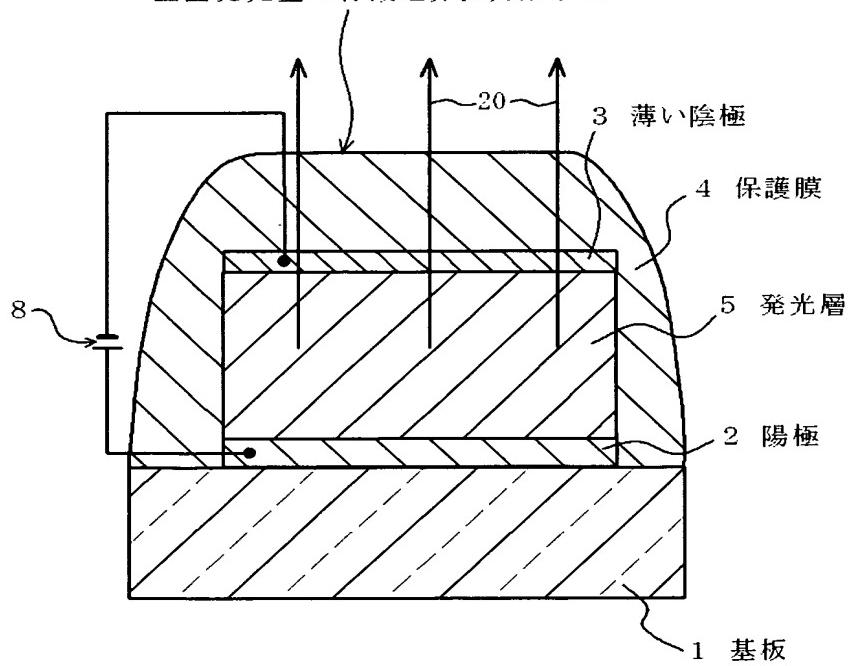
【図1】

下面発光型の有機電界発光素子A



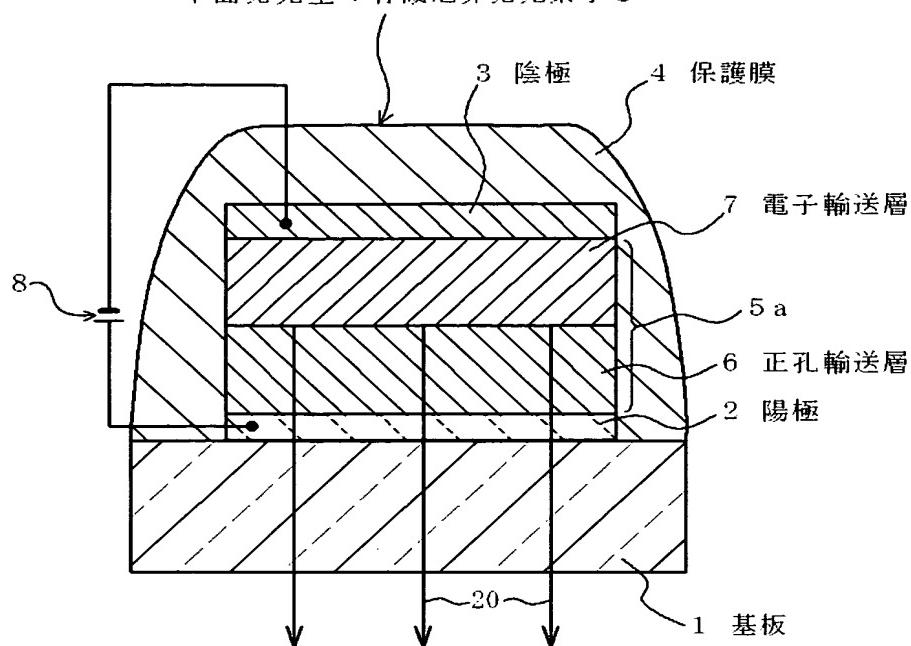
【図2】

上面発光型の有機電界発光素子B



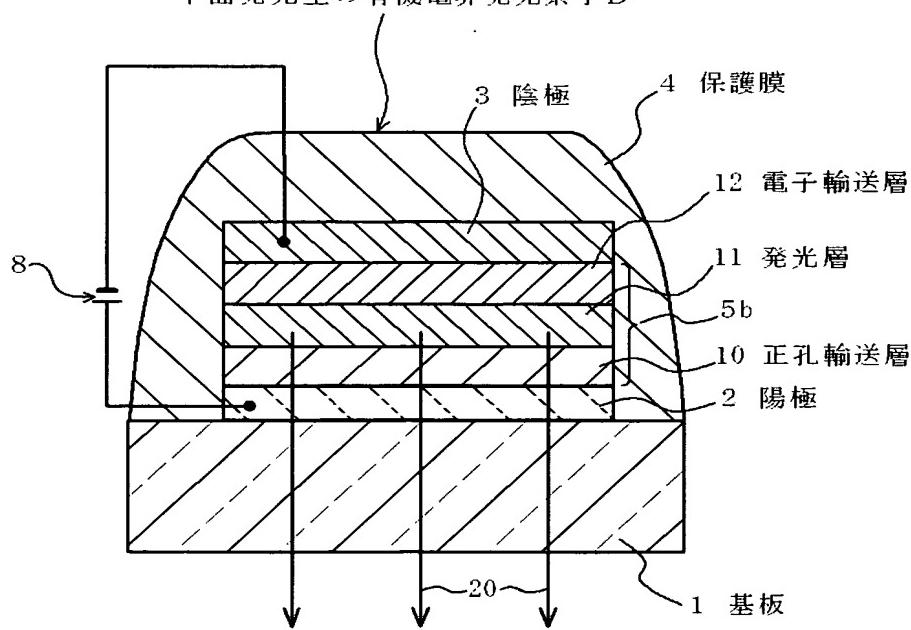
【図3】

下面発光型の有機電界発光素子C

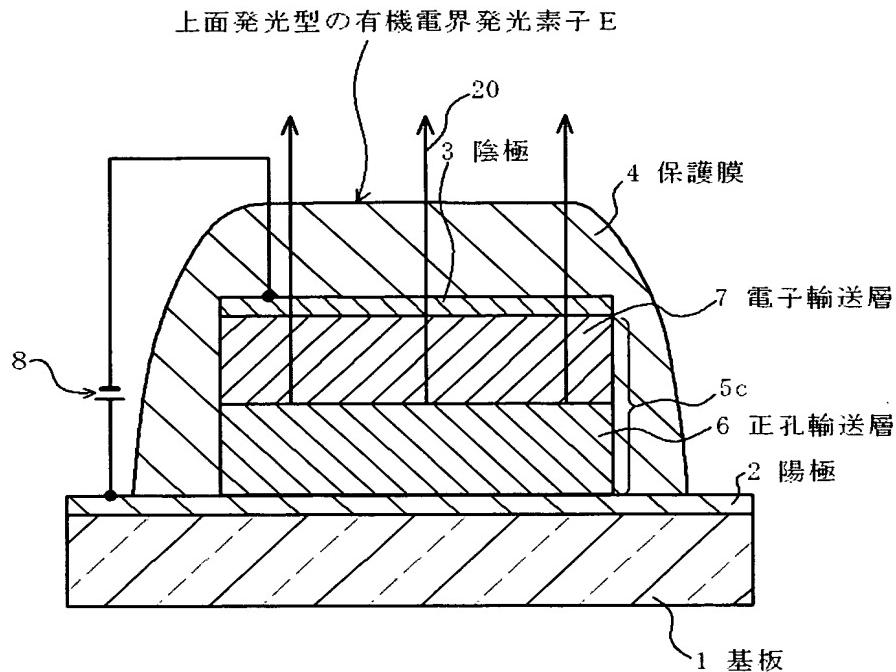


【図4】

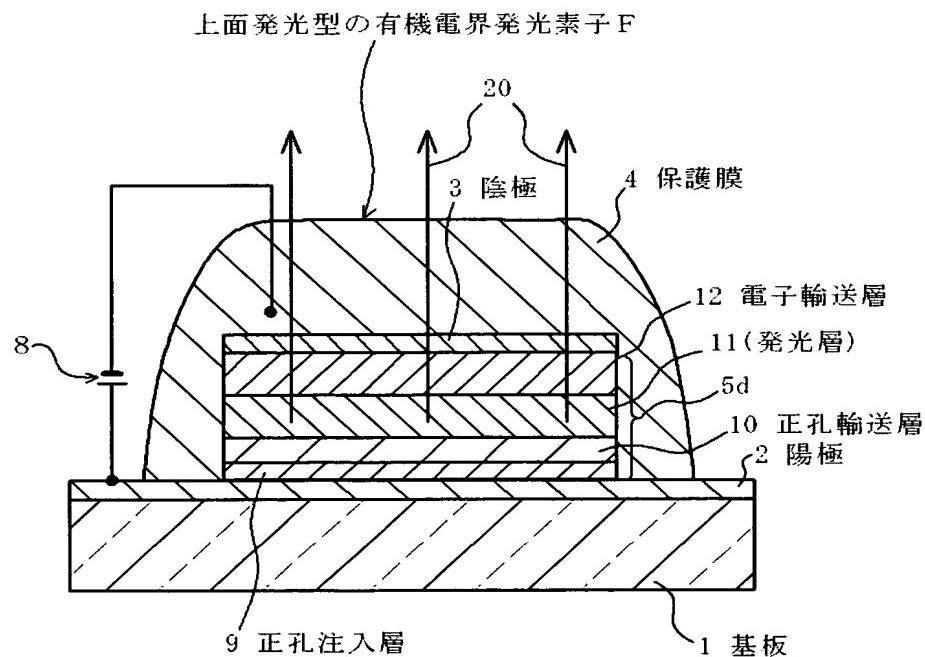
下面発光型の有機電界発光素子D



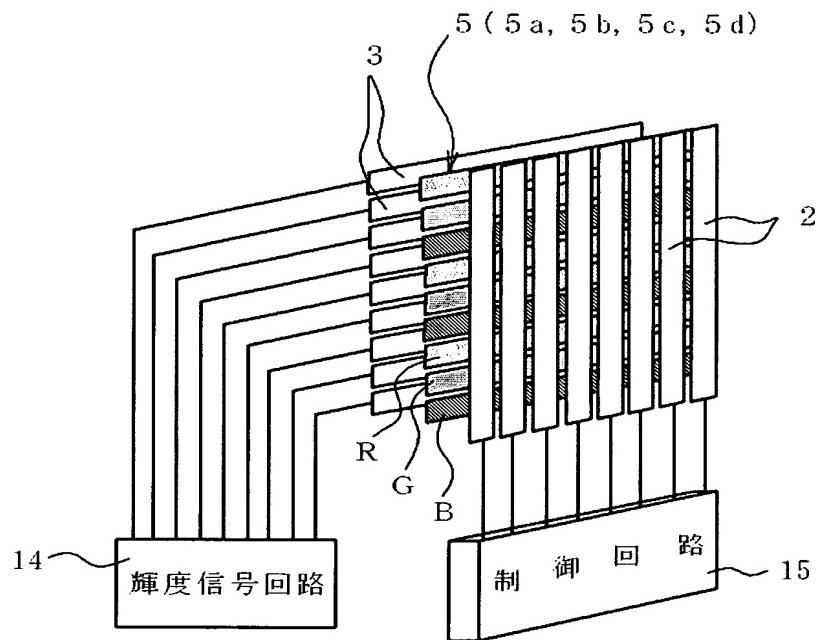
【図5】



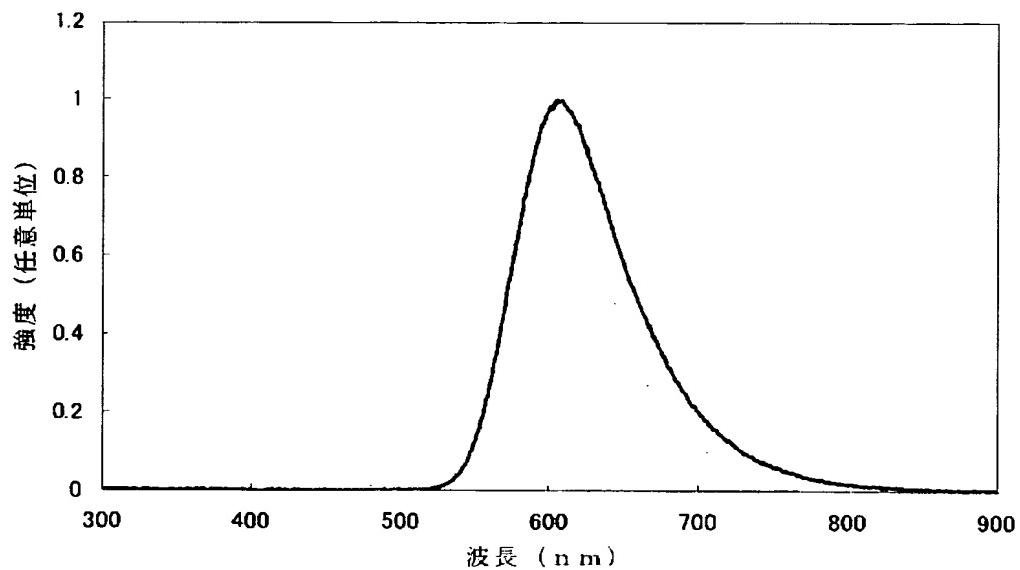
【図6】



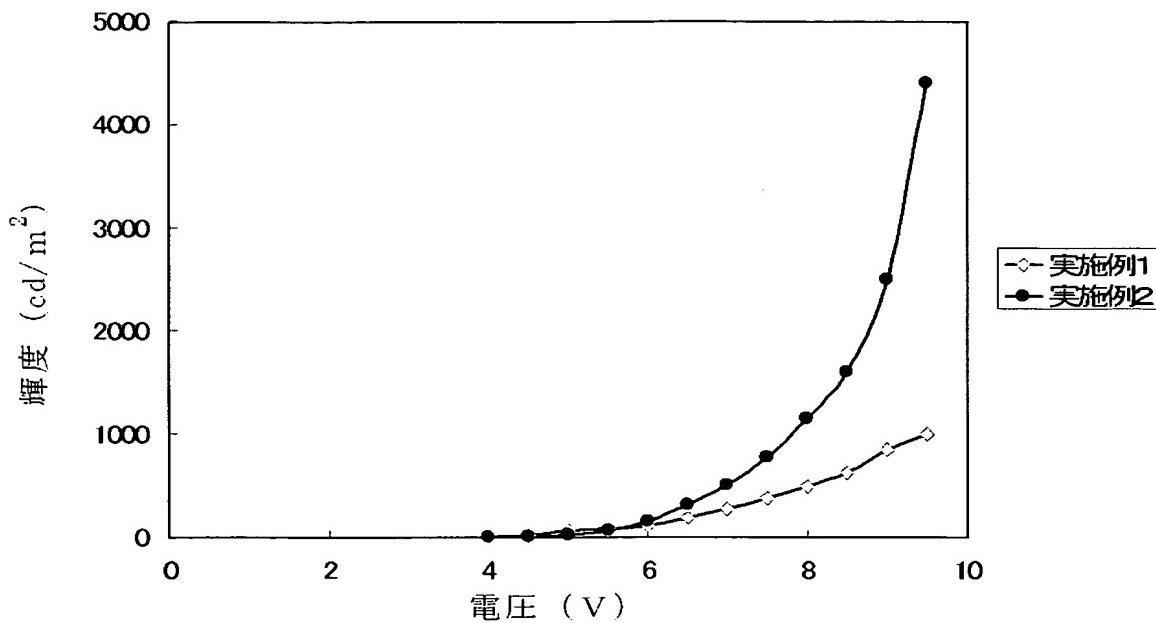
【図7】



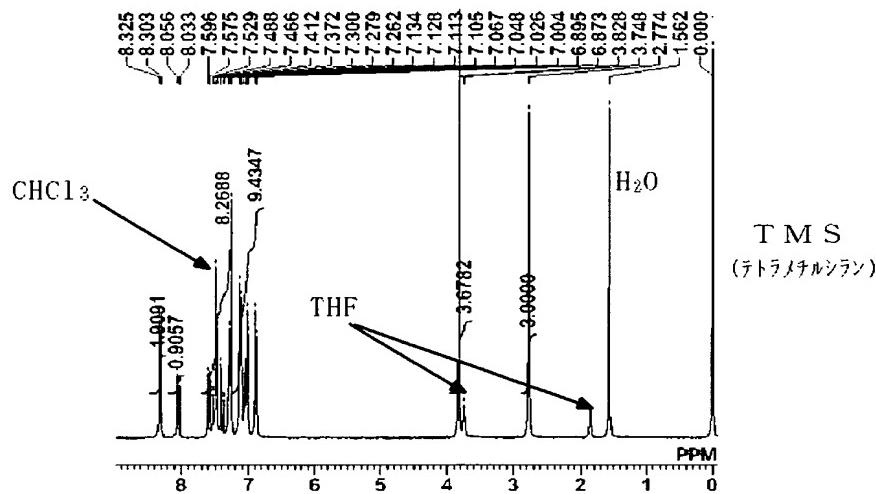
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】要約書

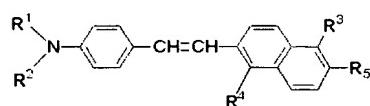
【要約】

【課題】 最適な波長で高輝度かつ安定な特に赤色発光を呈する有機発光材料として好適な化合物を用いる有機電界発光素子と、その化合物、その合成中間体、及びこれらの製造方法を提供すること。

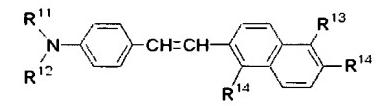
【解決手段】 発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられ、電流の注入によって発光する有機物質を構成要素として含む有機電界発光素子において、前記有機層の少なくとも1部が、下記一般式 [I]、[II] 又は [III] で表わされるアミノスチリルナフタレン化合物の少なくとも1種を含有していることを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

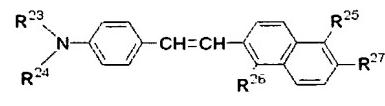
一般式 [I] :



一般式 [II] :



一般式 [III] :



[但し、R¹、R²、R¹¹、R¹²、R²³及びR²⁴はフェニル基又はナフチル基、R³、R⁴、R¹³、R¹⁴、R²⁵及びR²⁶はシアノ基等の電子吸引性基、R⁵、R¹⁵及びR²⁷はアルキル基等の置換基である。]

【選択図】

図8

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-033056
受付番号	50400213966
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成 16 年 3 月 4 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】	100076059
【住所又は居所】	東京都立川市柴崎町 2-4-11 FINE ビル
【氏名又は名称】	逢坂 宏

特願 2004-033056

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏名 ソニー株式会社